

FROM : BERGER

FAX NO. : 716-833-1970

May. 26 2006 10:09AM P2



Chemical Translations



DR. S. EDMUND BERGER

298 GRAYTON ROAD, TONAWANDA, N.Y. 14150

VOICE (716) 832-7316
FAX (716) 833-1970
e-mail: bbseb@att.net

CERTIFICATE OF ACCURACY

State of New York

} ss.

County of Erie

TRANSLATION FROM GermanOn this day, I **S. Edmund Berger** state:that I am a professional translator of the German and English languages,
doing business as *Chemical Translations*, 298 Grayton Road, Tonawanda, NY 14150;that I am thoroughly familiar with these languages and have carefully made and/or verified the
attached translation from the original documentUS PATENT APPLICATION
INV.: CHASSOT, L., ET AL
SER/NO.: 10/501,833
Ref. 2982

as submitted to me in the

German

language;

and that the said translation is a true, complete and correct English version of such original to the
best of my knowledge and belief.
May 26, 2006

PCT/EP 03/04960

FEDERAL REPUBLIC OF GERMANY*[Rubber stamp:]*

PRIORITY DOCUMENT

Submitted or transmitted

in compliance with

Rule 17.1(a) or (b)

*[Coat-of-arms]**[Rubber stamp:]*

Rec'd June 27, 2003

WIPO

PCT

**Certificate of Priority Concerning the Filing
of a Patent Application**

File No.: 102 51 106.3

Filing Date: November 2, 2002

Applicant/Owner: Wella Aktiengesellschaft, Darmstadt/DE

Title: Agents for Dyeing Keratin Fibers Containing
4-Aminobiphenyl-3-ol Derivatives

IPC: C 07 C and A 61 K

**The documents attached herewith are correct and accurate reproductions of
the documents originally filed with this patent application.**

[Seal]

A 9161

03/00

EDV-L

Munich, May 14, 2003

German Patent and Trademark Office**For the president:***[signed:]*

Wehner

DESCRIPTION

COLORANTS CONTAINING 4-AMINOBIPHENYL-3-OL DERIVATIVES FOR DYEING KERATIN FIBERS

The present invention has for an object colorants for oxidative dyeing of keratin fibers, particularly human hair, containing 4-aminobiphenyl-3-ol derivatives.

In the area of keratin fiber dyeing, particularly hair dyeing, oxidation dyes have attained substantial importance. In this case, the coloration is produced by reaction of certain developers with certain couplers in the presence of an appropriate oxidant. Suitable developers are, in particular, 2,5-diaminotoluene, 2,5-diaminophenylethyl alcohol, p-aminophenol, 1,4-diaminobenzene and 4,5-diamino-1-(2-hydroxyethyl)pyrazole, and suitable couplers are, for example, resorcinol, 2-methyl-resorcinol, 1-naphthol, 3-aminophenol, m-phenylenediamine, 2-amino-4-(2'-hydroxyethyl)amino-anisole, 1,3-diamino-4-(2'-hydroxyethoxy)benzene and 2,4-diamino-5-fluorotoluene.

The oxidation dyes used for dyeing human hair must meet numerous requirements in addition to producing hair colorations that are stable for at least 4 to 6 weeks. For example, these dyes must be harmless from a toxicological and dermatological standpoint, and the hair colorations obtained must have good light fastness, resistance to permanent waving, rubbing fastness and resistance to shampooing as well as sufficient resistance to perspiration. Moreover, by combining appropriate developers and couplers, it must be possible to create a wide range of different color shades.

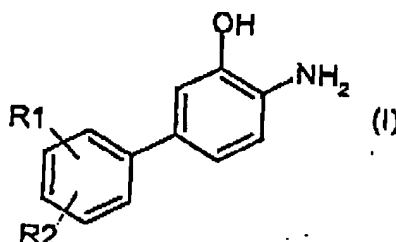
The adjustment of lighter color shades presents a special problem in terms of uniform dye uptake from the hair roots to the hair tips and in terms of resistance of the colorations to permanent wave treatment.

The use of direct yellow-dyeing aromatic nitro dyes together with oxidative hair dye precursors represents a partial solution of the said problem, but the stability of the colorations over a period of several weeks is often unsatisfactory.

To solve the said problem, German Unexamined Patent Application 28 33 989 proposes the use of 6-amino-3-methylphenol as a yellow-dyeing oxidative dye in oxidative hair colorants. Although this compound is well suited as shade-adjustment agent for the creation of bright blond shades and gold shades, it does not fully meet requirements, particularly as regards the resistance of the hair colorations to the action of permanent wave agents.

We have now found that certain 4-aminobiphenyl-3-ol derivatives of general formula (I) meet to an unusually high degree the requirements placed on dye components. In fact, the use of these 4-aminobiphenyl-3-ol derivatives in an oxidizing medium produces color shades that are unusually wash-fast and resistant to permanent waving.

The object of the present invention is therefore a colorant for oxidative dyeing of keratin fibers, characterized in that it contains at least one 4-aminobiphenyl-3-ol derivative of general formula (I) or a physiologically compatible, water-soluble salt thereof



wherein R1 and R2 independently of each other denote hydrogen, a halogen atom, a cyano group, a hydroxyl group, a C₁-C₆-alkoxy group, a C₂-C₆-hydroxyalkoxy group, a C₁-C₆-alkyl group, a nitro group, a trifluoromethyl group, a -C(O)H group, a -C(O)CH₃ group, a -C(O)CF₃ group, an -Si(CH₃)₃ group or a C₁-C₆-hydroxyalkyl group, or R1 and R2 together form an -O-CH₂-O- bridge.

Suitable compounds of formula (I) are, for example, the following compounds:

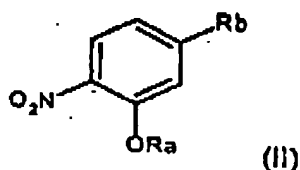
4-aminobiphenyl-3-ol, 4-amino-2'-chlorobiphenyl-3-ol, 4-amino-2'-cyanobiphenyl-3-ol, 4-amino-2'-fluorobiphenyl-3-ol, 4-amino-2'-methylbiphenyl-3-ol, 4-amino-2'-trifluoromethylbiphenyl-3-ol, 4-amino-3'-chlorobiphenyl-3-ol, 4-amino-3'-cyanobiphenyl-3-ol, 4-amino-3'-fluorobiphenyl-3-ol, 4-amino-3'-methylbiphenyl-3-ol, 4-amino-3'-trifluoromethylbiphenyl-3-ol, 4-amino-4'-chlorobiphenyl-3-ol, 4-amino-4'-fluorobiphenyl-3-ol, 4-amino-4'-methylbiphenyl-3-ol, 4-amino-4'-trifluoromethylbiphenyl-3-ol, 4-amino-2',3'-dichlorobiphenyl-3-ol, 4-amino-2'-chloro-3'-fluorobiphenyl-3-ol, 4-amino-2'-chloro-3'-methylbiphenyl-3-ol, 4-amino-2'-chloro-5'-chlorobiphenyl-3-ol, 4-amino-2'-chloro-5'-fluorobiphenyl-3-ol, 4-amino-2'-chloro-5'-methylbiphenyl-3-ol, 4-amino-2',6'-dichlorobiphenyl-3-ol, 4-amino-2'-chloro-6'-fluorobiphenyl-3-ol, 4-amino-2'-chloro-6'-methylbiphenyl-3-ol, 4-amino-2'-fluoro-3'-chlorobiphenyl-3-ol, 4-amino-2'-fluoro-3'-fluorobiphenyl-3-ol, 4-amino-2'-fluoro-3'-methylbiphenyl-3-ol, 4-amino-2'-fluoro-5'-chlorobiphenyl-3-ol, 4-amino-2',5'-difluorobiphenyl-3-ol, 4-amino-2'-fluoro-5'-methylbiphenyl-3-ol, 4-amino-2'-fluoro-6'-chlorobiphenyl-3-ol, 4-amino-2',6'-difluorobiphenyl-3-ol, 4-amino-2'-fluoro-6'-methylbiphenyl-3-ol, 4-amino-2'-methyl-3'-chlorobiphenyl-3-ol, 4-amino-2'-methyl-3'-fluorobiphenyl-3-ol, 4-amino-2',3'-dimethylbiphenyl-3-ol, 4-amino-2'-methyl-5'-chlorobiphenyl-3-ol, 4-amino-2'-methyl-5'-fluorobiphenyl-3-ol, 4-amino-2',5'-dimethylbiphenyl-3-ol, 4-amino-2'-methyl-6'-chlorobiphenyl-3-ol, 4-amino-2'-methyl-6'-fluorobiphenyl-3-ol, 4-amino-2',6'-dimethylbiphenyl-3-ol, 4-amino-3'-chloro-5'-chlorobiphenyl-3-ol, 4-amino-3'-chloro-5'-fluorobiphenyl-3-ol, 4-amino-3'-chloro-5'-methylbiphenyl-3-ol, 4-amino-3'-fluoro-5'-chlorobiphenyl-3-ol, 4-amino-3',5'-difluorobiphenyl-3-ol, 4-amino-3'-fluoro-5'-methylbiphenyl-3-ol, 4-amino-3'-methyl-5'-chlorobiphenyl-3-ol, 4-amino-3'-methyl-5'-fluorobiphenyl-3-ol, 4-amino-3',5'-dimethylbiphenyl-3-ol,

4-amino-3',4'-dichlorobiphenyl-3-ol, 4-amino-3'-chloro-4'-fluorobiphenyl-3-ol, 4-amino-3'-chloro-4'-methylbiphenyl-3-ol, 4-amino-4',6'-dichlorobiphenyl-3-ol, 4-amino-4'-chloro-6'-fluorobiphenyl-3-ol, 4-amino-4'-chloro-6'-methylbiphenyl-3-ol, 4-amino-3'-fluoro-4'-chlorobiphenyl-3-ol, 4-amino-3',4'-difluorobiphenyl-3-ol, 4-amino-3'-fluoro-4'-methylbiphenyl-3-ol, 4-amino-4'-fluoro-6'-chlorobiphenyl-3-ol, 4-amino-4'-6'-fluorobiphenyl-3-ol, 4-amino-4'-fluoro-6'-methylbiphenyl-3-ol, 4-amino-3'-methyl-4'-chlorobiphenyl-3-ol, 4-amino-3'-methyl-4'-fluorobiphenyl-3-ol, 4-amino-3',4'-dimethylbiphenyl-3-ol, 4-amino-4'-methyl-6'-chlorobiphenyl-3-ol, 4-amino-4'-methyl-6'-fluorobiphenyl-3-ol, 4-amino-4',6'-dimethylbiphenyl-3-ol, 2-amino-5-benzo[1,3]dioxo-5-yphenol and the physiologically compatible salts thereof.

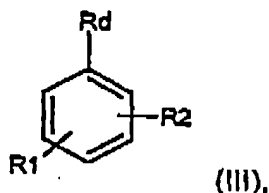
Preferred compounds of formula (I) are those wherein (i) R1 denotes hydrogen and/or (ii) R2 denotes hydrogen, a methyl group, a trifluoromethyl group, a fluorine atom or a chlorine atom.

Particularly preferred are the following compounds of formula (I): 4-aminobiphenyl-3-ol, 4-amino-2'-chlorobiphenyl-3-ol, 4-amino-3'-chlorobiphenyl-3-ol, 4-amino-4'-chlorobiphenyl-3-ol, 4-amino-2'-fluorobiphenyl-3-ol, 4-amino-3'-fluorobiphenyl-3-ol, 4-amino-4'-fluorobiphenyl-3-ol and the physiologically compatible salts thereof.

The 4-aminobiphenyl-3-ol derivatives of formula (I) of the invention can be prepared by known methods of synthesis, for example by the palladium(0)-catalyzed coupling of a substituted benzene of formula (II)



with a compound of formula (III)



wherein

Rb denotes a halogen atom and Rd denotes B(OH)₂ or Rb denotes B(OH)₂ and Rd stands for a halogen atom,

Ra stands for a protective group as described, for example, in the chapter on "Protective Groups" in Organic Synthesis, chapter 3, Wiley Interscience, 1991, and

R1 and R2 have the same meaning as in formula (I);
followed by reduction and elimination of the protective group.

The compounds of formula (I) of the invention give colorations of excellent color stability, in particular in terms of wash fastness, rubbing fastness and resistance to permanent waving.

The colorant of the invention contains the 4-aminobiphenyl-3-ol derivative of formula (I) in an amount from about 0.001 to 5 weight percent, an amount from about 0.005 to 2 weight percent and particularly from 0.01 to 1 weight percent being preferred.

The compounds of formula (I) dye keratin fibers, particularly human hair, to yellow shades without the addition of other dyes.

To achieve other color shades, one or more common oxidative dyes, for example developers or couplers, alone or in admixture with one another, may be added.

Suitable couplers are, in particular, N-(3-dimethylaminophenyl)urea, 2,6-diaminopyridine, 2-amino-4-[(2-hydroxyethyl)amino]anisole, 2,4-diamino-1-fluoro-5-methylbenzene, 2,4-diamino-1-methoxy-5-methylbenzene, 2,4-diamino-1-ethoxy-5-methylbenzene, 2,4-diamino-1-(2-hydroxyethoxy)-5-methylbenzene, 2,4-di[(2-hydroxyethyl)amino]-1,5-dimethoxybenzene, 2,3-diamino-6-methoxypyridine, 3-amino-6-methoxy-2-(methylamino)pyridine, 2,6-diamino-3,5-dimethoxypyridine, 3,5-diamino-2,6-dimethoxypyridine, 1,3-diaminobenzene, 2,4-diamino-1-(2-hydroxyethoxy)-benzene, 1,3-diamino-4-(2,3-dihydroxypropoxy)benzene, 1,3-diamino-4-(3-hydroxypropoxy)benzene, 1,3-diamino-4-(2-methoxyethoxy)benzene, 2,4-diamino-1,5-di(2-hydroxyethoxy)benzene, 1-(2-aminoethoxy)-2,4-diaminobenzene, 2-amino-1-(2-hydroxyethoxy)-4-methylaminobenzene, 2,4-diaminophenoxyacetic acid, 3-[di(2-hydroxyethyl)amino]aniline, 4-amino-2-di[(2-hydroxyethyl)amino]-1-ethoxybenzene, 5-methyl-2-(1-methylethyl)phenol, 3-[(2-hydroxyethyl)amino]aniline, 3-[(2-aminoethyl)amino]aniline, 1,3-di(2,4-diaminophenoxy)propane, di(2,4-diaminophenoxy)methane, 1,3-diamino-2,4-dimethoxybenzene, 2,6-bis-(2-hydroxyethyl)aminotoluene, 4-hydroxyindole, 3-dimethylaminophenol, 3-diethylaminophenol, 5-amino-2-methylphenol, 5-amino-4-fluoro-2-methylphenol, 5-amino-4-methoxy-2-methylphenol, 5-amino-4-ethoxy-2-methylphenol, 3-amino-2,4-dichlorophenol, 5-amino-2,4-dichlorophenol, 3-amino-2-methylphenol, 3-amino-2-chloro-6-methylphenol, 3-aminophenol, 2-[(3-hydroxyphenyl)amino]acetamide, 5-[(2-hydroxyethyl)amino]-4-methoxy-2-methylphenol, 5-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-methylphenol, 3-[(2-hydroxyethyl)amino]phenol, 3-[(2-methoxyethyl)amino]phenol, 5-amino-2-ethylphenol, 5-amino-2-methoxyphenol, 2-(4-amino-2-hydroxyphenoxy)ethanol, 5-[(3-hydroxypropyl)amino]-2-methylphenol, 3-[(2,3-dihydroxypropyl)amino]-2-methylphenol, 3-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-methylphenol, 2-amino-3-hydroxypyridine, 2,6-dihydroxy-3,4-dimethylpyridine, 5-amino-4-chloro-2-methylphenol, 1-naphthol, 2-methyl-1-naphthol, 1,5-dihydroxynaphthalene, 1,7-dihydroxynaphthalene, 2,3-dihydroxynaphthalene, 2,7-dihydroxynaphthalene, 2-methyl-1-naphthol acetate, 1,3-dihydroxybenzene, 1-

chloro-2,4-dihydroxybenzene, 2-chloro-1,3-dihydroxybenzene, 1,2-dichloro-3,5-dihydroxy-4-methylbenzene, 1,5-dichloro-2,4-dihydroxybenzene, 1,3-dihydroxy-2-methylbenzene, 3,4-methylenedioxyphenol, 3,4-methylenedioxyaniline, 5-[(2-hydroxyethyl)amino]-1,3-benzodioxole, 6-bromo-1-hydroxy-3,4-methylenedioxybenzene, 3,4-diaminobenzoic acid, 3,4-dihydro-6-hydroxy-1,4(2H)-benzoxazine, 6-amino-3,4-dihydro-1,4(2H)-benzoxazine, 3-methyl-1-phenyl-5-pyrazolone, 5,6-dihydroxyindole, 5,6-dihydroxyindoline, 5-hydroxyindole, 6-hydroxyindole, 7-hydroxyindole and 2,3-indolinedione.

Preferred developers are 1,4-diaminobenzene (p-phenylenediamine), 1,4-diamino-2-methylbenzene (p-toluylenediamine), 1,4-diamino-2,6-dimethylbenzene, 1,4-diamino-3,5-diethylbenzene, 1,4-diamino-2,5-dimethylbenzene, 1,4-diamino-2,3-dimethylbenzene, 2-chloro-1,4-diaminobenzene, 1,4-diamino-2-(thiophen-2-yl)benzene, 1,4-diamino-2-(thiophen-3-yl)benzene, 4-(2,5-diaminophenyl)-2-[(diethylamino)methyl]thiophene, 2-chloro-3-(2,5-diaminophenyl)thiophene, 1,4-diamino-2-(pyridin-3-yl)benzene, 2,5-diaminobiphenyl, 2,5-diamino-4'-(1-methylethyl)-1,1'-biphenyl, 2,3',5-triamino-1,1'-biphenyl, 1,4-diamino-2-methoxymethylbenzene, 1,4-diamino-2-aminomethylbenzene, 1,4-diamino-2-[(phenylamino)methyl]benzene, 1,4-diamino-2-[(ethyl-(2-hydroxyethyl)amino)methyl]benzene, 1,4-diamino-2-hydroxymethylbenzene, 1,4-diamino-2-(2-hydroxyethoxy)benzene, 2-[2-(acetylamino)ethoxy]-1,4-diaminobenzene, 4-phenylaminoaniline, 4-dimethylaminoaniline, 4-diethylaminoaniline, 4-dipropylaminoaniline, 4-[ethyl-(2-hydroxyethyl)amino]aniline, 4-[di(2-hydroxyethyl)amino]aniline, 4-[di(2-hydroxyethyl)amino]-2-methylaniline, 4-[(2-methoxyethyl)amino]aniline, 4-[(3-hydroxypropyl)amino]aniline, 4-[(2,3-dihydroxypropyl)amino]aniline, 4-[[[(4-aminophenyl)methyl]amino]aniline, 4-[(4-aminophenylamino)methyl]phenol, 1,4-diamino-N-(4-pyrrolidin-1-ylbenzyl)benzene, 1,4-diamino-N-furan-3-ylmethylbenzene, 1,4-diamino-N-thiophen-2-ylmethylbenzene, 1,4-diamino-N-furan-2-ylmethylbenzene, 1,4-diamino-N-thiophen-3-ylmethylbenzene, 1,4-diamino-N-benzylbenzene, 1,4-diamino-2-(1-hydroxyethyl)benzene, 1,4-diamino-2-(2-hydroxyethyl)benzene, 1,4-diamino-2-(1-methylethyl)benzene, 1,3-bis[(4-aminophenyl)(2-hydroxyethyl)amino]-2-propanol, 1,4-bis[(4-aminophenyl)amino]butane, 1,8-bis(2,5-diaminophenoxy)-3,6-dioxaoctane, 2,5-diamino-4'-hydroxy-1,1'-biphenyl, 2,5-diamino-2'-trifluoromethyl-1,1'-biphenyl, 2,4',5-triamino-1,1'-biphenyl, 4-aminophenol, 4-amino-3-methylphenol, 4-amino-3-(hydroxymethyl)phenol, 4-amino-3-fluorophenol, 4-methylaminophenol, 4-amino-2-(aminomethyl)phenol, 4-amino-2-(hydroxymethyl)phenol, 4-amino-2-fluorophenol, 4-amino-2-[(2-hydroxyethyl)amino]methylphenol, 4-amino-2-methylphenol, 4-amino-2-(methoxymethyl)phenol, 4-amino-2-(2-hydroxyethyl)phenol, 5-aminosalicylic acid, 2,5-diaminopyridine, 2,4,5,6-tetraaminopyrimidine, 2,5,6-triamino-4-(1H)-pyrimidone, 4,5-diamino-1-(2-hydroxyethyl)-1H-pyrazole, 4,5-diamino-1-(1-methylethyl)-1H-pyrazole, 4,5-diamino-1-[(4-methylphenyl)methyl]-1H-pyrazole, 1-[(4-chlorophenyl)methyl]-4,5-diamino-1H-pyrazole, 4,5-diamino-1-methyl-1H-pyrazole, 4,5-diamino-1-pentyl-1H-pyrazole, 4,5-diamino-1-(phenylmethyl)-1H-pyrazole, 4,5-diamino-1-[(4-methoxyphenyl)methyl]-1H-pyrazole, 2-aminophenol, 2-amino-6-methylphenol, 2-amino-5-methylphenol, 1,2,4-trihydroxybenzene, 2,4-diaminophenol, 1,4-dihydroxybenzene and 2-[[[(4-aminophenyl)amino]methyl]-1,4-diaminobenzene.

The aforesaid developers and couplers are present in the colorant of the invention in a total amount of about 0.01 to 12 weight percent and particularly about 0.2 to 6 weight percent.

Moreover, the colorant of the invention can contain other dye components, for example 4-(2,5-diaminobenzylamino)aniline or 3-(2,5-diaminobenzylamino)aniline, as well as common natural dyes, dyes identical to natural ones, or synthetic direct dyes from the group consisting of anionic (acid) and cationic (basic) dyes, triarylmethane dyes, nitro dyes, disperse dyes and azo dyes., for example natural dyes such as indigo or henna, triphenylmethane dyes such as 4-[(4'-aminophenyl)-(4'-imino-2",5"-cyclohexadien-1"-ylidene)methyl]-2-methylaminobenzene monohydrochloride (C.I. 42 510), and 4-[(4'-amino-3'-methylphenyl)-(4"-imino-3"-methyl-2",5"-cyclohexadien-1"-ylidene)-methyl]-2-methylaminobenzene monohydrochloride (C.I. 42 520), aromatic nitro dyes such as 4-(2'-hydroxyethyl)aminonitrotoluene, 2-amino-4,6-dinitrophenol, 2-amino-5-(2'-hydroxyethyl)aminonitrobenzene, 2-chloro-6-(ethylamino)-4-nitrophenol, 4-chloro-N-(2-hydroxyethyl)-2-nitroaniline, 5-chloro-2-hydroxy-4-nitroaniline, 2-amino-4-chloro-6-nitrophenol and 1-[(2'-ureidoethyl)-amino-4-nitrobenzene, azo dyes such as sodium 6-[(4'-aminophenyl)azo]-5-hydroxynaphthalene-1-sulfonate (C.I. 14 805) and disperse dyes, for example 1,5-diaminoanthraquinone and 1,4,5,8-tetraaminoanthraquinone.

The colorant can contain the aforesaid other dye components in a total amount of about 0.1 to 4 weight percent.

The aforesaid developers and/or couplers and/or other dye components in combination with the compounds of formula (I) of the invention make it possible to obtain many different color shades. For example, blond to brown hair colorations can be achieved by use of a combination of the compounds of formula (I) and 4-(2,5-diaminobenzylamino)aniline.

Naturally, the couplers, developers and other dye components, provided they are bases, can also be used in the form of their physiologically compatible salts of organic or inorganic acids, for example hydrochloric acid or sulfuric acid, or - if they contain aromatic OH- groups - in the form of salts of bases, for example as alkali metal phenoxides.

Moreover, if the colorants are to be used for dyeing hair, they can also contain common cosmetic additives, for example antioxidants such as ascorbic acid, thioglycolic acid or sodium sulfite, as well as perfume oils, complexing agents, wetting agents, emulsifiers, thickeners and hair-care agents.

The colorant of the invention can be formulated, for example, as a solution, particularly an aqueous or aqueous-alcoholic solution, or as a paste, cream, gel, emulsion or aerosol preparation. Such a colorant formulation consists of a mixture of dye components and additives commonly used for

such formulations.

Common additives to solutions, creams, emulsions or gels are, for example, solvents such as water, lower aliphatic alcohols, for example ethanol, propanol or isopropanol, glycerol or glycols such as 1,2-propylene glycol; moreover wetting agents or emulsifiers from the classes of anionic, cationic, amphoteric or nonionic surface-active substances such as, for example, the fatty alcohol sulfates, ethoxylated fatty alcohol sulfates, alkylsulfonates, alkylbenzenesulfonates, alkyltrimethylammonium salts, alkylbetaines, ethoxylated fatty alcohols, ethoxylated nonylphenols, fatty alkanolamides and ethoxylated fatty esters, furthermore thickeners such as the higher fatty alcohols, starch, cellulose derivatives, petrolatum, paraffin oil and fatty acids; moreover hair-care agents such as cationic resins, lanolin derivatives, cholesterol, pantothenic acid and betaine. The said constituents are used in amounts commonly employed for such purposes, for example the wetting agents and emulsifiers at a concentration from about 0.5 to 30 weight percent, the thickeners in an amount from about 0.1 to 30 weight percent and the hair-care agents at a concentration from about 0.1 to 5 weight percent.

Depending on the composition, the colorant of the invention can be weakly acidic, neutral or alkaline. In particular, it has a pH from 6.5 to 11.5, the adjustment to a basic value preferably being achieved with ammonia or an organic amine, for example with monoethanolamine or triethanolamine, or an amino acid, or an inorganic base such as sodium hydroxide or potassium hydroxide. It is also possible to use combinations of the aforesaid compounds, particularly a combination of ammonia and monoethanolamine. For pH adjustment in the acidic range, an inorganic or organic acid, for example phosphoric acid, acetic acid, citric acid or tartaric acid, can be used.

For use in oxidative dyeing of hair, the afore-described colorant is mixed with an oxidant just before use and the resulting mixture is applied to the hair in an amount sufficient for the hair treatment, in general from about 60 to 200 grams, depending on the fullness of the hair.

Suitable oxidants for developing the hair coloration are mainly hydrogen peroxide or the compounds of addition thereof to urea, melamine, sodium borate or sodium carbonate in the form of a 3 to 12%, preferably 6% aqueous solution. Atmospheric oxygen can also be used. If a 6% hydrogen peroxide solution is used as oxidant, the weight ratio of hair colorant to oxidant is from 5:1 to 1:2 and preferably 1:1. Larger amounts of oxidant are used primarily at higher dye concentrations in the hair colorant or when more pronounced hair bleaching is wanted at the same time. The mixture is allowed to act on the hair at 15 to 50 °C for about 10 to 45 minutes, preferably for 30 minutes, after which the hair is rinsed with water and dried. Optionally, following this rinsing the hair is washed with a shampoo and optionally post-rinsed with a weak organic acid, for example citric acid or tartaric acid. The hair is then dried.

The colorant of the invention containing a 4-aminobiphenyl-3-ol derivative of formula (I) gives colorations of excellent color stability, particularly in terms of light fastness, wash fastness, rubbing fastness and resistance to permanent waving. As far as the coloring properties are concerned, depending on the kind and composition of the dye components, the colorants of the invention provide a wide range of different color shades ranging from blond to brown, purple, violet, blue and black. Said shades are characterized by unusually high color intensity and good color balancing between damaged and undamaged hair. Furthermore, the very good coloring properties of the hair colorants of the present patent application are, in particular, characterized by the fact that these colorants also make it possible to dye gray, chemically not previously damaged hair with good covering power and without any problems.

Another object of the present invention are 4-aminobiphenyl-3-ol derivatives of formula (I) among which 4-aminobiphenyl-3-ol, 4-amino-2'-chlorobiphenyl-3-ol, 4-amino-3'-chlorobiphenyl-3-ol, 4-amino-4'-chlorobiphenyl-3-ol, 4-amino-2'-fluorobiphenyl-3-ol, 4-amino-3'-fluorobiphenyl-3-ol and 4-amino-4'-fluorobiphenyl-3-ol and the physiologically compatible salts thereof are particularly preferred.

The following examples will explain the subject matter of the invention in greater detail without limiting its scope.

EXAMPLES

Example 1: Synthesis of 4-amino-1,1'-biphenyl-3-ol

A. Synthesis of 4-chloro-2-(ethoxymethoxy)-1-nitrobenzene

10 g (230 mmol) of a sodium hydride dispersion (55% in oil) was added intermittently to a solution of 26 g (150 mmol) of 3-chloro-2-hydroxynitrobenzene in 280 mL of acetonitrile at 0 °C. The mixture was allowed to agitate for 50 min at 0 °C. Then, 18.4 g (185 mmol) of chloromethyl ethyl ether was added, and the mixture was allowed to agitate 1 hour at 0 °C. The reaction mixture was then poured onto ice and extracted with ethyl acetate, and the organic phase was washed with a saturated aqueous sodium chloride solution, dried over Na₂SO₄ and filtered and the filtrate was evaporated. This gave 37 g of 4-chloro-2-(ethoxymethoxy)-1-nitrobenzene.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-D₆): δ = 7.95 (d, 1H), 7.16 (dd, 1H), 7.55 (d, 1H), 7.24 (dd, 1H), 5.47 (s, 2H), 3.707 (q, 2H), 1.14 (t, 3H).

B. Synthesis of 4-nitro-1,1'-biphenyl-3-ol

9.3 g (40 mmol) of 4-chloro-2-(ethoxymethoxy)-1-nitrobenzene from step A and 7.3 g (60 mmol) of phenylboric acid were dissolved in 170 mL of toluene under nitrogen. Then, 0.1 g (0.5 mmol) of palladium acetate, 0.35 g (1 mmol) of 2-(dicyclohexylphosphino)biphenyl and 15 g of tripotassium phosphate were added, and the reaction mixture was heated to 80 °C. At the end of the reaction, the reaction mixture was poured into 100 mL of ethyl acetate and the organic phase was extracted with dilute sodium hydroxide solution and then dried over magnesium sulfate. The solvent was distilled off in a rotary evaporator, and the residue was purified on silica gel with hexane/ethyl acetate (9 : 1). The resulting product dissolved in 50 mL of ethanol was heated to 50 °C. 80 mL of a 2.9-molar ethanolic hydrochloric acid solution was then added dropwise after which the reaction mixture was cooled to 0 °C. The precipitate was filtered off, washed twice with 20-mL portions of ethanol and then dried. This gave 9.35 g of 4-nitro-1,1'-biphenyl-3-ol.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-D₆): δ = 11.08 (s, 1H), 8.0 (d, 1H), 7.7 (m, 2H), 7.5 (m, 3H), 7.39 (d, 1H), 7.30 (dd, 1H).

C. Synthesis of 4-amino-1,1'-biphenyl-3-ol

8.8 g (40 mmol) of 4-nitro-1,1'-biphenyl-3-ol from step B was dissolved in 120 mL of ethanol and hydrogenated in the presence of 0.8 g of a palladium-activated carbon catalyst (10%) at 25 °C. After the required quantity of hydrogen had been absorbed, the catalyst was filtered off, and the solvent was distilled off in a rotary evaporator. This gave 7.3 g of 4-amino-1,1'-biphenyl-3-ol.

¹H-NMR: (300 MHz, DMSO-D₆): δ = 9.15 (s, 1H), 7.49 (m, 2H), 7.37 (m, 2H), 7.27 (t, 1H), 6.96 (d, 1H), 6.89 (dd, 1H), 6.7 (d, 1H).

Example 2: Synthesis of 4-amino-2'-chloro[1,1'-biphenyl]-3-ol**A. Synthesis of 4-nitro-2'-chloro[1,1'-biphenyl]-3-ol**

9.3 g (40 mmol) of 4-chloro-2-(ethoxymethoxy)-1-nitrobenzene from Example 1A and 9.4 g (60 mmol) of 2-chlorophenylboric acid were dissolved in 170 mL of toluene under nitrogen. Then, 0.1 g (0.5 mmol) of palladium acetate, 0.35 g (1 mmol) of 2-(dicyclohexylphosphino)biphenyl and 15 g of tripotassium phosphate were added, and the reaction mixture was heated to 80 °C. At the end of the reaction, the reaction mixture was poured into 100 mL of ethyl acetate and the organic phase was extracted with dilute sodium hydroxide solution and then dried over magnesium sulfate. The solvent was distilled off in a rotary evaporator, and the residue was purified on silica gel with hexane/ethyl acetate (9 : 1).

The resulting product dissolved in 50 mL of ethanol was heated to 50 °C. Then, 80 mL of a 2.9-molar ethanolic hydrochloric acid solution was added dropwise. The reaction mixture was cooled to 0 °C. The precipitate was filtered off, washed twice with 20-mL portions of ethanol and then dried. This gave 9.35 g of 4-nitro-2'-chloro[1,1'-biphenyl]-3-ol.

¹H-NMR: (300 MHz, DMSO-D₆): δ = 11.18 (s, 1H), 8.0 (d, 1H), 7.62 (m, 1H), 7.48 (m, 3H), 7.18 (d, 1H), 7.03 (dd, 1H).

B. Synthesis of 4-amino-2'-chloro[1,1'-biphenyl]-3-ol

9.9 g (40 mmol) of 4-nitro-2'-chloro[1,1'-biphenyl]-3-ol from step A was dissolved in 120 mL of ethanol and hydrogenated in the presence of 0.8 g of a palladium-activated carbon catalyst (10%) at 25 °C. After the required amount of hydrogen had been absorbed, the catalyst was filtered off, and the solvent was distilled off in a rotary evaporator. This gave 8.1 g of 4-amino-2'-chloro[1,1'-biphenyl]-3-ol.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-D₆): δ = 10.6 (s, 1H), 7.50 (m, 3H), 7.38 (m, 1H), 7.24 (m, 2H), 7.12 (dd, 1H).

Examples 3 to 22**Hair Colorants**

Hair colorant solutions of the following composition were prepared:

X g	of 4-aminobiphenyl-3-ol derivative of formula (I) (substance O1 or O2 as per Table 1)
U g	of developer E8 to E15 as per Table 2
Y g	of coupler K11 to K35 as per Table 4
Z g	of direct dye D1 to D3 as per Table 3
10.0 g	of potassium oleate (8% aqueous solution)
10.0 g	of ammonia (22% aqueous solution)
10.0 g	of ethanol
0.3 g	of ascorbic acid
to 100.0 g	water

Just before use, 30 g of the above colorant solution was mixed with 30 g of a 6% aqueous hydrogen peroxide solution. The mixture was then applied to bleached hair. After an exposure time of 30 minutes at 40 °C, the hair was rinsed with water, washed with a commercial shampoo and dried. Table 6 summarizes the coloring results.

Examples 23 to 34**Hair Colorants**

Dye carriers in cream form and having the following composition were prepared:

X g	of 4-aminobiphenyl-3-ol derivative of formula (I) (substance O1 or O2 as per Table 1)
U g	of developer E8 to E15 as per Table 2
Y g	of coupler K11 to K35 as per Table 4
Z g	of direct dye D1 to D3 as per Table 3
15.0 g	of cetyl alcohol
0.3 g	of ascorbic acid
3.5 g	of sodium lauryl alcohol diethylene glycol ether sulfate, 28% aqueous solution
3.0 g	of ammonia, 22% aqueous solution
0.3 g	of sodium sulfite, anhydrous
to 100.0 g	water

Just before use, 30 g of the above colorant cream was mixed with 30 g of a 6% hydrogen peroxide solution. The mixture was then applied to hair. After an exposure time of 30 minutes, the hair was rinsed with water, washed with a commercial shampoo and dried. Table 7 summarizes the coloring results.

Examples 35 to 42**Hair Colorants**

Hair colorant solutions of the following composition were prepared

X g	of 4-aminobiphenyl-3-ol derivative of formula (I) (substance O1 or O2 as per Table 1)
Z g	of dye component W1 or W2 as per Table 5
U g	of developer E8 to E15 as per Table 2
10.0 g	of potassium oleate (8% aqueous solution)
10.0 g	of ammonia (22% aqueous solution)
10.0 g	of ethanol
0.3 g	of ascorbic acid
to 100.0 g	water

Just before use, 30 g of the above colorant solution was mixed with 30 g of a 6% hydrogen peroxide solution. The mixture was then applied to bleached hair. After an exposure time of 30 minutes at 40 °C, the hair was rinsed with water, washed with a commercial shampoo and dried. The following Table 8 summarizes the coloring results.

Table 1**4-Aminobiphenyl-3-ol Derivative of Formula (I)**

O1	4-amino-1,1'-biphenyl-3-ol
O2	4-amino-2-chloro[1,1'-biphenyl]-3-ol

Table 2**Developers**

E8	1,4-diaminobenzene
E9	2,5-diaminophenylethanol sulfate
E10	3-methyl-4-aminophenol
E11	4-amino-2-aminomethylphenol dihydrochloride
E12	4-aminophenol
E13	N,N-bis-(2'-hydroxyethyl)-p-phenylenediamine sulfate
E14	4,5-diamino-1-(2'-hydroxyethyl)pyrazole sulfate
E15	2,5-diaminotoluene sulfate

Table 3**Direct Dyes**

D1	2,6-diamino-3-[(pyridin-3-yl)azo]pyridine
D2	6-chloro-2-ethylamino-4-nitrophenol
D3	2-amino-6-chloro-4-nitrophenol

Table 4**Couplers**

K11	1,3-diaminobenzene
K12	2-amino-4-(2'-hydroxyethyl)aminoanisole sulfate
K13	1,3-diamino-4-(2'-hydroxyethoxy)benzene sulfate
K14	2,4-diamino-5-fluorotoluene sulfate
K15	3-amino-2-methylamino-6-methoxypyridine
K16	3,5-diamino-2,6-dimethoxypyridine dihydrochloride
K17	2,4-diamino-5-ethoxytoluene sulfate
K18	N-(3-dimethylamino)phenylurea
K19	1,3-bis-(2,4-diaminophenoxy)propane tetrahydrochloride
K21	3-aminophenol
K22	5-amino-2-methylphenol
K23	3-amino-2-chloro-6-methylphenol
K24	5-amino-4-fluoro-2-methylphenol sulfate
K25	1-naphthol
K26	1-acetoxy-2-methylnaphthalene
K31	1,3-dihydroxybenzene
K32	2-methyl-1,3-dihydroxybenzene
K33	1-chloro-2,4-dihydroxybenzene
K34	4-(2'-hydroxyethyl)amino-1,2-methylenedioxybenzene HCl
K35	3,4-methylenedioxyphenol

Table 5**Dye Components**

W1	4-(2,5-diaminobenzylamino)aniline.HCl
W2	2-(3-aminophenyl)aminomethyl-1,4-diaminobenzene.HCl

Table 6: Hair Colorants

Example No.	3	4	5	6	7
Dyes	(Dye quantity in grams)				
01	0.30	0.03	0.05	0.03	0.02
E10				0.55	
E11		0.65			
E12			0.55		
E14					0.55
K31				0.18	0.20
K32		0.22			
K33			0.20		
K25		0.30		0.30	0.30
K26			0.35		
Coloring result	bright yellow	red-brown	red-brown	red-brown	red-brown

Table 6 (Continuation)

Example No.	8	9	10	11
Dyes	(Dye quantity in grams)			
01	0.010	0.005		
02			0.010	0.005
E8	0.100	0.100	0.100	0.100
E9	0.250		0.250	
E15		0.250		0.250
K13	0.090	0.090	0.090	0.090
K31	0.200		0.200	
K32		0.200		0.200
K33				
K21	0.050		0.050	
K22		0.050		0.050
Coloring result	blond	blond	blond	blond

Table 6 (Continuation)

Example No.	12	13	14	15	16	17
Dyes	(Dye quantity in grams)					
01	0.010	0.006	0.020	0.005	0.050	0.010
E9					0.096	1.800
E10	0.098	0.240	0.300	0.900	0.010	0.700
K12					0.010	
K18						0.030
K21					0.020	0.080
K22	0.080	0.200	0.250	0.056		0.580
K25					0.030	
K31				0.200		0.800
K32		0.030	0.050	0.316		
D5	0.018					
D2				0.010		
D3	0.040	0.080	0.025			
Color shade	bright blond to copper- gold	copper - gold	bright copper colors	purple- brown	silver- blond	dark maho- gany

Table 6 (Continuation)

Example No.	18	19	20	21	22
Dyes	(Dye quantity in grams)				
01	0.03		0.15	0.15	
02		0.03			0.30
E14	0.05	0.05	0.10	0.10	
E8			0.50	0.50	
E10	0.60	0.60	0.05	0.05	
K12			1.10	1.10	
K17			1.10	1.10	
K22	0.50	0.50			
K23			0.60	0.60	
K32	0.03	0.03			
K36		0.03			
D1	0.25	0.25			
D2			0.50	0.50	
D3	0.15	0.15			
Color shade	orange	orange	red-orange	red-orange	yellow

Table 7: Hair Colorant

Example No.	23	24	25	26	27	28
Dyes	(Dye quantity in grams)					
01	0.10	0.05	0.01			
02				0.10	0.05	0.01
E15	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70
K12	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
K23	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
K31	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40
D2	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
Coloring result	brown	brown	brown	brown	brown	brown

Table 7: (Continuation)

Example No.	29	30	31	32	33	34
Dyes	(Dye quantity in grams)					
01	0.005	0.270	0.010			
02				0.005	0.270	0.010
E8	0.250			0.250		
E9		1.710	0.020		1.710	0.020
E10	2.000	0.200	0.010	2.000	0.200	0.010
K13		0.100			0.100	
K16			0.015			0.015
K21		0.800			0.800	
K22	1.800		0.250	1.800		0.250
K23		0.200			0.200	
K26			0.030			0.030
K31	0.250	0.135	0.020	0.250	0.135	0.020
D2		0.010			0.010	
Color shade	orange colors	chocolate brown	silver blond	orange colors	chocolate brown	silver blond

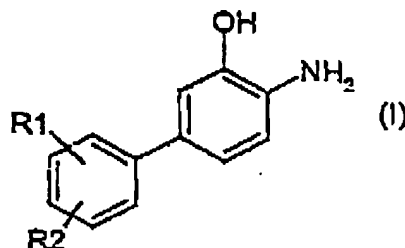
Table 8

Example No.	35	36	37	38	39	40	41	42
Dyes	(Dye quantity in grams)							
01	0.01	0.18	0.04	0.18	0.18	0.18	0.06	0.18
E8		0.12		0.12				
E9			0.12		0.15			
E15						0.13		
W1	0.90			0.38		0.38	0.38	0.38
W2		0.37	0.05		0.58			
Color	deep blue	medium brown	medium blond	black-brown	brown	black-brown	medium brown	brown

Unless otherwise indicated, all percentages given in the present patent application are by weight.

CLAIMS

1. Colorant for oxidative dyeing of keratin fibers, particularly human hair, based on a developer-coupler combination, characterized in that it contains at least one 4-aminobiphenyl-3-ol derivative of general formula (I) or a physiologically compatible, water-soluble salt thereof



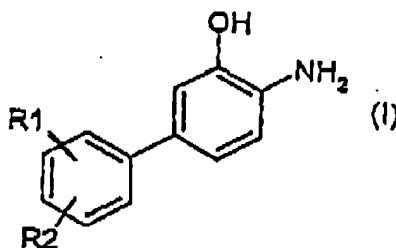
wherein

R1 and R2 independently of each other denote hydrogen, a halogen atom, a cyano group, a hydroxyl group, a C₁-C₄-alkoxy group, a C₂-C₄-hydroxyalkoxy group, a C₁-C₆-alkyl group, a nitro group, a trifluoromethyl group, a -C(O)H group, a -C(O)CH₃ group, a -C(O)CF₃ group, an -Si(CH₃)₃ group or a C₁-C₆-hydroxyalkyl group or R1 and R2 together form an -O-CH₂-O- bridge.

2. Colorant according to Claim 1, characterized in that it contains the 4-aminobiphenyl-3-ol derivative of general formula (I) is selected from among 4-aminobiphenyl-3-ol, 4-amino-2'-chlorobiphenyl-3-ol, 4-amino-2'-cyanobiphenyl-3-ol, 4-amino-2'-fluorobiphenyl-3-ol, 4-amino-2'-methylbiphenyl-3-ol, 4-amino-2'-trifluoromethylbiphenyl-3-ol, 4-amino-3'-chlorobiphenyl-3-ol, 4-amino-3'-cyanobiphenyl-3-ol, 4-amino-3'-fluorobiphenyl-3-ol, 4-amino-3'-methylbiphenyl-3-ol, 4-amino-3'-trifluoromethylbiphenyl-3-ol, 4-amino-4'-chlorobiphenyl-3-ol, 4-amino-4'-cyanobiphenyl-3-ol, 4-amino-4'-fluorobiphenyl-3-ol, 4-amino-4'-methylbiphenyl-3-ol, 4-amino-4'-trifluoromethylbiphenyl-3-ol, 4-amino-2',3'-dichlorobiphenyl-3-ol, 4-amino-2'-chloro-3'-fluorobiphenyl-3-ol, 4-amino-2'-chloro-3'-methylbiphenyl-3-ol, 4-amino-2'-chloro-5'-chlorobiphenyl-3-ol, 4-amino-2'-chloro-5'-fluorobiphenyl-3-ol, 4-amino-2'-chloro-5'-methylbiphenyl-3-ol, 4-amino-2',6'-dichlorobiphenyl-3-ol, 4-amino-2'-chloro-6'-fluorobiphenyl-3-ol, 4-amino-2'-chloro-6'-methylbiphenyl-3-ol, 4-amino-2'-fluoro-3'-chlorobiphenyl-3-ol, 4-amino-2'-fluoro-3'-fluorobiphenyl-3-ol, 4-amino-2'-fluoro-3'-methylbiphenyl-3-ol, 4-amino-2'-fluoro-5'-chlorobiphenyl-3-ol, 4-amino-2',5'-difluorobiphenyl-3-ol, 4-amino-2'-fluoro-5'-methylbiphenyl-3-ol, 4-amino-2'-fluoro-6'-chlorobiphenyl-3-ol, 4-amino-2',6'-difluorobiphenyl-3-ol, 4-amino-2'-fluoro-6'-methylbiphenyl-3-ol, 4-amino-2'-methyl-3'-chlorobiphenyl-3-ol, 4-amino-2'-methyl-3'-fluorobiphenyl-3-ol, 4-amino-2',3'-dimethylbiphenyl-3-ol, 4-amino-2'-methyl-5'-chlorobiphenyl-3-ol, 4-amino-2'-methyl-5'-fluorobiphenyl-3-ol, 4-amino-2',5'-dimethylbiphenyl-3-ol, 4-amino-2'-methyl-6'-chlorobiphenyl-3-ol, 4-amino-2'-methyl-6'-fluorobiphenyl-3-ol, 4-amino-2',6'-dimethylbiphenyl-3-ol, 4-amino-3'-chloro-5'-chlorobiphenyl-3-ol, 4-amino-3'-chloro-5'-fluorobiphenyl-3-ol, 4-amino-3'-chloro-5'-methylbiphenyl-3-ol, 4-amino-3'-fluoro-5'-chlorobiphenyl-3-ol, 4-amino-3',5'-difluorobiphenyl-3-ol, 4-amino-3'-fluoro-5'-methylbiphenyl-3-ol, 4-amino-3'-methyl-5'-chlorobiphenyl-3-ol, 4-amino-3'-methyl-5'-fluorobiphenyl-3-ol, 4-amino-3',5'

dimethylbiphenyl-3-ol, 4-amino-3',4'-dichlorobiphenyl-3-ol, 4-amino-3'-chloro-4'-fluorobiphenyl-3-ol, 4-amino-3'-chloro-4'-methylbiphenyl-3-ol, 4-amino-4',6'-dichlorobiphenyl-3-ol, 4-amino-4'-chloro-6'-fluorobiphenyl-3-ol, 4-amino-4'-chloro-6'-methylbiphenyl-3-ol, 4-amino-3'-fluoro-4'-chlorobiphenyl-3-ol, 4-amino-3',4'-difluorobiphenyl-3-ol, 4-amino-3'-fluoro-4'-methylbiphenyl-3-ol, 4-amino-4'-fluoro-6'-chlorobiphenyl-3-ol, 4-amino-4',6'-difluorobiphenyl-3-ol, 4-amino-4'-fluoro-6'-methylbiphenyl-3-ol, 4-amino-3'-methyl-4'-chlorobiphenyl-3-ol, 4-amino-3'-methyl-4'-fluorobiphenyl-3-ol, 4-amino-3',4'-dimethylbiphenyl-3-ol, 4-amino-4'-methyl-6'-chlorobiphenyl-3-ol, 4-amino-4'-methyl-6'-fluorobiphenyl-3-ol, 4-amino-4',6'-dimethylbiphenyl-3-ol, 2-amino-5-benzo[1,3]dioxo-5-ylphenol and the physiologically compatible salts thereof.

3. Colorant according to Claim 1, characterized in that in formula (I) (i) R1 denotes hydrogen and/or (ii) R2 denotes hydrogen, a methyl group, a trifluoromethyl group, a fluorine atom or a chlorine atom.
4. Colorant according to one of Claims 1 to 3, characterized in that the 4-aminobiphenyl-3-ol derivative of general formula (I) is selected from among 4-aminobiphenyl-3-ol, 4-amino-2'-chlorobiphenyl-3-ol, 4-amino-3'-chlorobiphenyl-3-ol, 4-amino-4'-chlorobiphenyl-3-ol, 4-amino-2'-fluorobiphenyl-3-ol, 4-amino-3'-fluorobiphenyl-3-ol, 4-amino-4'-fluorobiphenyl-3-ol, 4-amino-4'-methylbiphenyl-3-ol and the physiologically compatible salts thereof.
5. Colorant according to one of Claims 1 to 4, characterized in that it contains the 4-aminobiphenyl-3-ol derivative of general formula (I) in an amount from 0.001 to 5 weight percent.
6. Colorant according to one of Claims 1 to 5, characterized in that it has a pH of 6.5 to 11.5.
7. Colorant according to one of Claims 1 to 6, characterized in that additionally it contains at least one dye from the group consisting of developers, couplers, direct dyes and other dye components.
8. 4-Aminobiphenyl-3-ol derivative of general formula (I) or a physiologically compatible, water-soluble salt thereof.



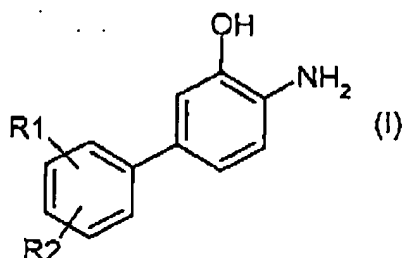
wherein

R1 and R2 independently of each other denote hydrogen, a halogen atom, a cyano group, a hydroxyl group, a C₁-C₄-alkoxy group, a C₂-C₄-hydroxyalkoxy group, a C₁-C₆-alkyl group, a nitro group, a trifluoromethyl group, a -C(O)H group, a -C(O)CH₃ group, a -C(O)CF₃ group, a -Si(CH₃)₃ group or a C₁-C₆-hydroxyalkyl group or R1 and R2 together form an -O-CH₂-O- bridge.

9. Compound according to Claim 8, characterized in that in formula (I) (i) R1 denotes hydrogen and/or (ii) R2 denotes hydrogen, a methyl group, a trifluoromethyl group, a fluorine atom or a chlorine atom.

ABSTRACT

The present invention has for an object compounds of formula (I) and colorants containing these 4-aminobiphenyl-3-ol derivatives of general formula (I) for dyeing keratin fibers, particularly hair,



wherein

R1 and R2 independently of each other denote hydrogen, a halogen atom, a cyano group, a hydroxyl group, a C₁-C₄-alkoxy group, a C₂-C₄-hydroxyalkoxy group, a C₁-C₆-alkyl group, a nitro group, a trifluoromethyl group, a -C(O)H group, a -C(O)CH₃ group, a -C(O)CF₃ group, an -Si(CH₃)₃ group or a C₁-C₆-hydroxyalkyl group or R1 and R2 together form an -O-CH₂-O- bridge.

PCT/EP 03 / 0 4 9 6 0

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 27 JUN 2003

**Prioritätsbescheinigung über die Erreichung
einer Patentanmeldung****Aktenzeichen:**

102 51 106.3

Anmeldetag:

2. November 2002

Anmelder/Inhaber:

Wella Aktiengesellschaft, Darmstadt/DE

Bezeichnung:4-Amino-biphenyl-3-ol-Derivate enthaltende
Mittel zum Färben von Keratinfasern**IPC:**

C 07 C und A 61 K

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 14. Mai 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Wegner

A 9161
03/00
EDV4

1

Beschreibung

4-Amino-biphenyl-3-ol-Derivate enthaltende Mittel zum Färben von Keratinfasern

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Mittel zum oxidativen Färben von Keratinfasern, insbesondere menschlichen Haaren, mit einem Gehalt an 4-Amino-biphenyl-3-ol-Derivaten.

Auf dem Gebiet der Färbung von Keratinfasern, insbesondere der Haarfärbung, haben Oxidationsfarbstoffe eine wesentliche Bedeutung erlangt. Die Färbung entsteht hierbei durch Reaktion bestimmter Entwicklersubstanzen mit bestimmten Kupplersubstanzen in Gegenwart eines geeigneten Oxidationsmittels. Als Entwicklersubstanzen werden hierbei insbesondere 2,5-Diaminotoluol, 2,5-Diaminophenylethylalkohol, p-Aminophenol, 1,4-Diaminobenzol und 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)pyrazol eingesetzt, während als Kupplersubstanzen beispielsweise Resorcin, 2-Methyl-resorcin, 1-Naphthol, 3-Aminophenol, m-Phenylen-diamin, 2-Amino-4-(2'-hydroxyethyl)amino-anisol, 1,3-Diamino-4-(2'-hydroxyethoxy)benzol und 2,4-Diamino-5-fluor-toluol zu nennen sind.

An Oxidationsfarbstoffe, die zur Färbung menschlicher Haare verwendet werden, sind neben der Stabilität der Färbungen über mindestens 4 bis 6 Wochen zahlreiche zusätzliche Anforderungen gestellt. So müssen die Farbstoffe in toxikologischer und dermatologischer Hinsicht unbedenklich sein, und die erzielten Haarfärbungen sollen eine gute Lichtechtheit, Dauerwellechtheit, Reibechtheit und Stabilität gegenüber Schampoonierung sowie eine ausreichende Beständigkeit gegenüber

2

Schweißabsonderungen aufweisen. Außerdem ist es erforderlich, dass durch Kombination geeigneter Entwicklersubstanzen und Kupplersubstanzen eine breite Palette verschiedener Farbnuancen erzeugt werden kann.

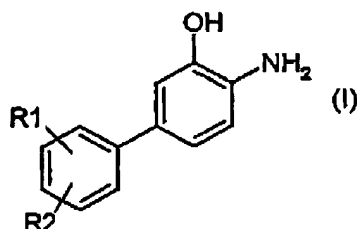
Ein besonderes Problem stellt bei der Nuancierung von helleren Farbtönen die gleichmäßige Farbstoffaufnahme vom Haaransatz bis in die Haarspitzen sowie die Haltbarkeit der Nuancen gegenüber einer Dauerwellbehandlung dar. Die Verwendung von direktziehenden gelbfärbenden aromatischen Nitrofarbstoffen zusammen mit oxidativen Haarfarbvorstufen kann zwar die geschilderten Probleme zu einem Teil lösen, die Stabilität der Färbungen ist jedoch über einen Zeitraum von mehreren Wochen oft unbefriedigend.

Zu der Lösung des geschilderten Problems wird in der DE-OS 28 33 989 die Verwendung von 6-Amino-3-methyl-phenol als oxidativer Gelbfärber in oxidativen Haarfärbemitteln vorgeschlagen. Diese Verbindung soll eine gute Eignung als Nuancierfarbstoff zur Erzeugung von hellen Blondtönen und Goldtönen aufweisen, wobei jedoch die gestellten Anforderungen vor allem im Hinblick auf die Beständigkeit der Haarfärbungen gegenüber der Einwirkung von Dauerwellmitteln nicht voll erfüllt werden.

Es wurde nunmehr gefunden, dass bestimmte 4-Amino-biphenyl-3-ol-Derivate gemäß der allgemeinen Formel (I) die an Farbkomponenten gestellten Anforderungen in besonders hohem Masse erfüllen. So werden bei Verwendung dieser 4-Amino-biphenyl-3-ol-Derivate in oxidierendem Medium Farbnuancen erhalten die außerordentlich waschecht und dauerwellstabil sind.

3

Gegenstand der vorliegende Erfindung ist daher ein Mittel zur oxidativen Färbung von Keratinfasern, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass es mindestens ein 4-Amino-biphenyl-3-ol-Derivat der allgemeinen Formel (I) oder dessen physiologisch verträgliche, wasserlösliche Salze enthält,



worin

R1 und R2 unabhängig voneinander Wasserstoff, ein Halogenatom, eine Cyanogruppe, eine Hydroxygruppe, eine C₁-C₄-Alkoxygruppe, eine C₂-C₄-Hydroxyalkoxygruppe, eine C₁-C₆-Alkylgruppe, eine Nitrogruppe, eine Trifluormethangruppe, eine -C(O)H-Gruppe, eine -C(O)CH₃-Gruppe, eine -C(O)CF₃-Gruppe, eine -Si(CH₃)₃-Gruppe oder eine C₁-C₆-Hydroxyalkylgruppe bedeuten, oder aber R1 und R2 gemeinsam eine -O-CH₂-O-Brücke bilden.

Als geeignete Verbindungen der Formel (I) können beispielweise die folgenden Verbindungen genannt werden:

4-Amino-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2'-chlor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2'-cyano-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2'-fluor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2'-methyl-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2'-trifluormethyl-biphenyl-3-ol, 4-Amino-3'-chlor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-3'-cyano-biphenyl-3-ol, 4-Amino-3'-fluor-biphenyl-3-ol,

4

4-Amino-3'-methyl-biphenyl-3-ol, 4-Amino-3'-trifluormethyl-biphenyl-3-ol, 4-Amino-4'-chlor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-4'-cyano-biphenyl-3-ol, 4-Amino-4'-fluor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-4'-methyl-biphenyl-3-ol, 4-Amino-4'-trifluormethyl-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2',3'-dichlor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2'-chlor-3'-fluor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2'-chlor-3'-methyl-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2'-chlor-5'-chlor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2'-chlor-5'-fluor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2'-chlor-5'-methyl-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2',6'-dichlor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2'-chlor-6'-fluor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2'-chlor-6'-methyl-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2'-fluor-3'-chlor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2'-fluor-3'-fluor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2'-fluor-3'-methyl-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2'-fluor-5'-chlor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2',5'-difluor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2'-fluor-5'-methyl-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2'-fluor-6'-chlor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2',6'-difluor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2'-fluor-6'-methyl-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2'-methyl-3'-chlor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2'-methyl-3'-fluor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2',3'-methyl-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2'-methyl-5'-chlor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2'-methyl-5'-fluor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2',5'-dimethyl-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2'-methyl-6'-chlor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2'-methyl-6'-fluor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2',6'-dimethyl-biphenyl-3-ol, 4-Amino-3'-chlor-5'-chlor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-3'-chlor-5'-fluor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-3'-chlor-5'-methyl-biphenyl-3-ol, 4-Amino-3'-fluor-5'-chlor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-3',5'-difluor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-3'-fluor-5'-methyl-biphenyl-3-ol, 4-Amino-3'-methyl-5'-chlor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-3'-methyl-5'-fluor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-3',5'-dimethyl-biphenyl-3-ol, 4-Amino-3',4'-dichlor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-3'-chlor-4'-fluor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-3'-chlor-4'-methyl-biphenyl-3-ol, 4-Amino-4',6'-dichlor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-4'-chlor-6'-fluor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-4'-chlor-6'-methyl-biphenyl-3-ol, 4-Amino-3'-fluor-4'-chlor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-3',4'-difluor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-3'-fluor-4'-methyl-

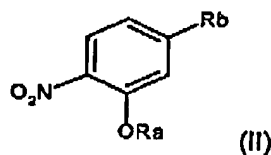
5

biphenyl-3-ol, 4-Amino-4'-fluor-6'-chlor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-4',6'-difluor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-4'-fluor-6'-methyl-biphenyl-3-ol, 4-Amino-3'-methyl-4'-chlor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-3'-methyl-4'-fluor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-3',4'-dimethyl-biphenyl-3-ol, 4-Amino-4'-methyl-6'-chlor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-4'-methyl-6'-fluor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-4',6'-dimethyl-biphenyl-3-ol, 2-Amino-5-benzo[1,3]dioxol-5-yl-phenol sowie deren physiologisch verträgliche Salze.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), bei denen (i) R1 gleich Wasserstoff ist und/oder (ii) R2 gleich Wasserstoff, einer Methylgruppe, einer Trifluormethylgruppe, einem Fluoratom oder einem Chloratom ist.

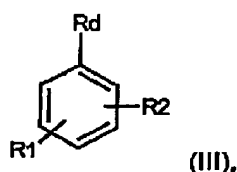
Besonders bevorzugt sind die folgenden Verbindungen der Formel (I): 4-Amino-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2'-chlor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-3'-chlor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-4'-chlor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2'-fluor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-3'-fluor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-4'-fluor-biphenyl-3-ol sowie deren physiologisch verträgliche Salze.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen 4-Amino-biphenyl-3-ol-Derivate der Formel (I) kann unter Verwendung von bekannten Syntheseverfahren erfolgen; beispielsweise durch eine Palladium(0) katalysierte Kupplung eines substituierten Benzols der Formel (II)



mit einer Verbindung der Formel (III)

6



worin

Rb ein Halogenatom darstellt und Rd die Bedeutung $B(OH)_2$ hat, beziehungsweise Rb die Bedeutung $B(OH)_2$ und Rd ein Halogenatom darstellt,

Ra für eine Schutzgruppe steht, wie sie zum Beispiel in dem Kapitel „Protective Groups“ in Organic Synthesis, Kapitel 3, Wiley Interscience, 1991 beschrieben wird, und

R1 und R2 die in der Formel (I) genannte Bedeutung hat; mit anschließender Reduktion und Abspaltung der Schutzgruppe.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) ermöglichen Färbungen mit ausgezeichneter Farbechtheit, insbesondere was die Waschechtheit und Reibeechtheit sowie Dauerwellechtheit anbetrifft.

Das 4-Amino-biphenyl-3-ol-Derivat der Formel (I) ist in dem erfindungsgemäßen Färbemittel in einer Menge von etwa 0,001 bis 5 Gewichtsprozent enthalten, wobei eine Menge von etwa 0,005 bis 2 Gewichtsprozent und insbesondere 0,01 bis 1 Gewichtsprozent bevorzugt ist.

Die Verbindungen der Formel (I) färben Keratinfasern, insbesondere menschliche Haare, ohne den Zusatz weiterer Farbstoffe in gelben Farbtönen.

Zur Erzielung weiterer Farbnuancen können eine oder mehrere übliche oxidative Farbstoffe, beispielsweise Entwicklersubstanzen oder

Kupplersubstanzen, alleine oder im Gemisch miteinander, zugesetzt werden.

Als Kupplersubstanzen kommen hierbei insbesondere N-(3-Dimethyl-amino-phenyl)-hamstoff, 2,6-Diamino-pyridin, 2-Amino-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-anisol, 2,4-Diamino-1-fluor-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-methoxy-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-ethoxy-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-(2-hydroxyethoxy)-5-methyl-benzol, 2,4-Di[(2-hydroxyethyl)amino]-1,5-dimethoxy-benzol, 2,3-Diamino-6-methoxy-pyridin, 3-Amino-6-methoxy-2-(methylamino)-pyridin, 2,6-Diamino-3,5-dimethoxy-pyridin, 3,5-Diamino-2,6-dimethoxy-pyridin, 1,3-Diamino-benzol, 2,4-Diamino-1-(2-hydroxyethoxy)-benzol, 1,3-Diamino-4-(2,3-dihydroxypropoxy)-benzol, 1,3-Diamino-4-(3-hydroxypropoxy)-benzol, 1,3-Diamino-4-(2-methoxyethoxy)-benzol, 2,4-Diamino-1,5-di(2-hydroxyethoxy)-benzol, 1-(2-Aminoethoxy)-2,4-diamino-benzol, 2-Amino-1-(2-hydroxyethoxy)-4-methylamino-benzol, 2,4-Diaminophenoxy-essigsäure, 3-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-anilin, 4-Amino-2-di[(2-hydroxyethyl)amino]-1-ethoxy-benzol, 5-Methyl-2-(1-methylethyl)-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-anilin, 3-[(2-Aminoethyl)amino]-anilin, 1,3-Di(2,4-diaminophenoxy)-propan, Di(2,4-diaminophenoxy)-methan, 1,3-Diamino-2,4-dimethoxy-benzol, 2,6-Bis(2-hydroxyethyl)amino-toluol, 4-Hydroxyindol, 3-Dimethylamino-phenol, 3-Diethylamino-phenol, 5-Amino-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-fluor-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-methoxy-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-ethoxy-2-methyl-phenol, 3-Amino-2,4-dichlor-phenol, 5-Amino-2,4-dichlor-phenol, 3-Amino-2-methyl-phenol, 3-Amino-2-chlor-6-methyl-phenol, 3-Amino-phenol, 2-[(3-Hydroxyphenyl)amino]-acetamid, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-4-methoxy-2-methyl-phenol, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-phenol, 3-[(2-Methoxyethyl)amino]-phenol, 5-Amino-2-ethyl-phenol, 5-Amino-2-methoxy-phenol,

2-(4-Amino-2-hydroxyphenoxy)-ethanol, 5-[(3-Hydroxypropyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-methyl-phenol, 2-Amino-3-hydroxy-pyridin, 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin, 5-Amino-4-chlor-2-methyl-phenol, 1-Naphthol, 2-Methyl-1-naphthol, 1,5-Dihydroxy-naphthalin, 1,7-Dihydroxy-naphthalin, 2,3-Dihydroxy-naphthalin, 2,7-Dihydroxy-naphthalin, 2-Methyl-1-naphthol-acetat, 1,3-Dihydroxy-benzol, 1-Chlor-2,4-dihydroxy-benzol, 2-Chlor-1,3-dihydroxy-benzol, 1,2-Dichlor-3,5-dihydroxy-4-methyl-benzol, 1,5-Dichlor-2,4-dihydroxy-benzol, 1,3-Dihydroxy-2-methyl-benzol, 3,4-Methylenedioxy-phenol, 3,4-Methylenedioxy-anilin, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-1,3-benzodioxol, 6-Brom-1-hydroxy-3,4-methylenedioxy-benzol, 3,4-Diamino-benzoesäure, 3,4-Dihydro-6-hydroxy-1,4(2H)-benzoxazin, 6-Amino-3,4-dihydro-1,4(2H)-benzoxazin, 3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon, 5,6-Dihydroxy-indol, 5,6-Dihydroxy-indolin, 5-Hydroxy-indol, 6-Hydroxy-indol, 7-Hydroxy-indol, 2,3-Indolindion in Betracht.

Als Entwicklersubstanzen kommen vorzugsweise 1,4-Diamino-benzol (p-Phenylendiamin), 1,4-Diamino-2-methyl-benzol (p-Toluylendiamin), 1,4-Diamino-2,6-dimethyl-benzol, 1,4-Diamino-3,5-diethyl-benzol, 1,4-Diamino-2,5-dimethyl-benzol, 1,4-Diamino-2,3-dimethyl-benzol, 2-Chlor-1,4-diaminobenzol, 1,4-Diamino-2-(thiophen-2-yl)benzol, 1,4-Diamino-2-(thiophen-3-yl)benzol, 4-(2,5-Diaminophenyl)-2-((diethylamino)methyl)thiophen, 2-Chlor-3-(2,5-diaminophenyl)thiophen, 1,4-Diamino-2-(pyridin-3-yl)benzol, 2,5-Diaminobiphenyl, 2,5-Diamino-4'-(1-methylethyl)-1,1'-biphenyl, 2,3',5-Triamino-1,1'-biphenyl, 1,4-Diamino-2-methoxymethyl-benzol, 1,4-Diamino-2-aminomethyl-benzol, 1,4-Diamino-2-((phenylamino)methyl)benzol, 1,4-Diamino-2-((ethyl-(2-hydroxyethyl)amino)methyl)benzol, 1,4-Diamino-2-hydroxymethyl-benzol, 1,4-Diamino-

2-(2-hydroxyethoxy)-benzol, 2-(2-(Acetylamino)ethoxy)-1,4-diamino-benzol, 4-Phenylamino-anilin, 4-Dimethylamino-anilin, 4-Diethylamino-anilin, 4-Diisopropylamino-anilin, 4-[Ethyl(2-hydroxyethyl)amino]-anilin, 4-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-anilin, 4-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-2-methyl-anilin, 4-[(2-Methoxyethyl)amino]-anilin, 4-[(3-Hydroxypropyl)amino]-anilin, 4-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-anilin, 4-(((4-Aminophenyl)-methyl)-amino)anilin, 4-[(4-Amino-phenylamino)-methyl]-phenol, 1,4-Diamino-N-(4-pyrrolidin-1-yl-benzyl)-benzol, 1,4-Diamino-N-furan-3-ylmethyl-benzol, 1,4-Diamino-N-thiophen-2-ylmethyl-benzol, 1,4-Diamino-N-furan-2-ylmethyl-benzol, 1,4-Diamino-N-thiophen-3-ylmethyl-benzol, 1,4-Diamino-N-benzyl-benzol, 1,4-Diamino-2-(1-hydroxyethyl)-benzol, 1,4-Diamino-2-(2-hydroxyethyl)-benzol, 1,4-Diamino-2-(1-methylethyl)-benzol, 1,3-Bis[(4-aminophenyl)(2-hydroxyethyl)amino]-2-propanol, 1,4-Bis[(4-Aminophenyl)-amino]-butan, 1,8-Bis(2,5-diaminophenoxy)-3,6-dioxaoctan, 2,5-Diamino-4'-hydroxy-1,1'-biphenyl, 2,5-Diamino-2'-trifluormethyl-1,1'-biphenyl, 2,4',5'-Triamino-1,1'-biphenyl, 4-Amino-phenol, 4-Amino-3-methyl-phenol, 4-Amino-3-(hydroxymethyl)-phenol, 4-Amino-3-fluor-phenol, 4-Methyl-amino-phenol, 4-Amino-2-(aminomethyl)-phenol, 4-Amino-2-(hydroxymethyl)-phenol, 4-Amino-2-fluor-phenol, 4-Amino-2-[(2-hydroxyethyl)-amino]methyl-phenol, 4-Amino-2-methyl-phenol, 4-Amino-2-(methoxymethyl)-phenol, 4-Amino-2-(2-hydroxyethyl)-phenol, 5-Amino-salicylsäure, 2,5-Diamino-pyridin, 2,4,5,6-Tetraamino-pyrimidin, 2,5,6-Triamino-4-(1H)-pyrimidinon, 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-(1-methylethyl)-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-[(4-methylphenyl)methyl]-1H-pyrazol, 1-[(4-Chlorophenyl)methyl]-4,5-diamino-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-methyl-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-pentyl-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-(phenylmethyl)-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-[(4-methoxyphenyl)methyl]-1H-pyrazol, 2-Amino-phenol, 2-Amino-6-methyl-phenol, 2-Amino-5-methyl-

phenol, 1,2,4-Trihydroxy-benzol, 2,4-Diaminophenol, 1,4-Dihydroxybenzol und 2-(((4-Aminophenyl)amino)methyl)-1,4-diaminobenzol in Betracht.

Die Gesamtmenge der vorgenannten Entwicklersubstanzen und Kupplersubstanzen beträgt in dem erfindungsgemäßen Mittel etwa 0,01 bis 12 Gewichtsprozent, insbesondere etwa 0,2 bis 6 Gewichtsprozent.

Weiterhin kann das erfindungsgemäße Färbemittel zusätzlich andere Farbkomponenten, beispielsweise 4-(2,5-Diamino-benzylamino)-anilin oder 3-(2,5-Diamino-benzylamino)-anilin, sowie ferner übliche natürliche, naturidentische oder synthetische direktziehende Farbstoffe aus der Gruppe der anionischen (sauren) und kationischen (basischen) Farbstoffe, der Triarylmethanfarbstoffe, der Nitrofarbstoffe, der Dispersionsfarbstoffe und der Azofarbstoffe enthalten, zum Beispiel natürliche Farbstoffe wie Indigo oder Henna, Triphenylmethanfarbstoffe wie 4-[(4'-amino-phenyl)-(4'-imino-2'',5''-cyclohexadien-1''-yliden)-methyl]-2-methyl-aminobenzol-monohydrochlorid (C.I. 42 510) und 4-[(4'-amino-3'-methyl-phenyl)-(4''-imino-3''-methyl-2'',5''cyclohexadien-1''-yliden)-methyl]-2-methyl-aminobenzol monohydrochlorid (C.I. 42 520), aromatische Nitrofarbstoffe wie 4-(2'-hydroxyethyl)amino-nitrotoluol, 2-Amino-4,6-dinitrophenol, 2-Amino-5-(2'-hydroxyethyl)amino-nitrobenzol, 2-Chlor-6-(ethylamino)-4-nitrophenol, 4-Chlor-N-(2-hydroxyethyl)-2-nitroanilin, 5-Chlor-2-hydroxy-4-nitroanilin, 2-Amino-4-chlor-6-nitrophenol und 1-[(2'-Ureidoethyl)amino]-4-nitrobenzol, Azofarbstoffe wie 6-[(4'-Amino-phenyl)-azo]-5hydroxy-naphthalin-1-sulfonsäure-Natriumsalz (C.I. 14 805) und Dispersionsfarbstoffe wie beispielsweise 1,4-Diaminoanthrachinon und 1,4,5,8-Tetraaminoanthrachinon.

Das Färbemittel kann die vorgenannten anderen Farbkomponenten in einer Gesamtmenge von etwa 0,1 bis 4 Gewichtsprozent enthalten.

Die vorgenannten Entwicklersubstanzen und/oder Kupplersubstanzen und/oder anderen Farbkomponenten ermöglichen in Kombination mit den erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) eine Vielzahl verschiedener Farbnuancen. So ist es beispielsweise durch Verwendung einer Kombination der Verbindungen der Formel (I) mit 4-(2,5-Diaminobenzylamino)-anilin möglich, blonde bis braune Haarfärbungen zu erzielen.

Selbstverständlich können die Kupplersubstanzen und Entwicklersubstanzen sowie die anderen Farbkomponenten, sofern es Basen sind, auch in Form ihrer physiologisch verträglichen Salze mit organischen oder anorganischen Säuren, wie beispielsweise Salzsäure oder Schwefelsäure, beziehungsweise - sofern sie aromatische OH-Gruppen besitzen - in Form der Salze mit Basen, zum Beispiel als Alkylphenolate, eingesetzt werden.

Darüber hinaus können in den Färbemitteln, falls diese zur Färbung von Haaren verwendet werden sollen, noch weitere übliche kosmetische Zusätze, beispielsweise Antioxidantien wie Ascorbinsäure, Thioglykolsäure oder Natriumsulfit, sowie Parfümöle, Komplexbildner, Netzmittel, Emulgatoren, Verdicker und Pflegestoffe enthalten sein.

Die Zubereitungsform des erfindungsgemäßen Färbemittels kann beispielsweise eine Lösung, insbesondere eine wässrige oder wässrig-alkoholische Lösung, eine Paste, eine Creme, ein Gel, eine Emulsion oder

eine Aerosolzubereitung sein. Ihre Zusammensetzung stellt eine Mischung der Farbstoffkomponenten mit den für solche Zubereitungen üblichen Zusätzen dar.

Übliche Zusätze in Lösungen, Cremes, Emulsionen oder Gelen sind zum Beispiel Lösungsmittel wie Wasser, niedere aliphatische Alkohole, beispielsweise Ethanol, Propanol oder Isopropanol, Glycerin oder Glykole wie 1,2-Propylenglykol, weiterhin Netzmittel oder Emulgatoren aus den Klassen der anionischen, kationischen, amphoteren oder nichtionogenen oberflächenaktiven Substanzen wie zum Beispiel Fettalkoholsulfate, oxethylierte Fettalkoholsulfate, Alkylsulfonate, Alkylbenzolsulfonate, Alkyltrimethylammoniumsalze, Alkylbetaine, oxethylierte Fettalkohole, oxethylierte Nonylphenole, Fettsäurealkanolamide und oxethylierte Fettsäureester, ferner Verdicker wie höhere Fettalkohole, Stärke, Cellulosederivate, Petrolatum, Paraffinöl und Fettsäuren, sowie außerdem Pflegestoffe wie kationische Harze, Lanolinderivate, Cholesterin, Pantothersäure und Betain. Die erwähnten Bestandteile werden in den für solche Zwecke üblichen Mengen verwendet, zum Beispiel die Netzmittel und Emulgatoren in Konzentrationen von etwa 0,5 bis 30 Gewichtsprozent, die Verdicker in einer Menge von etwa 0,1 bis 30 Gewichtsprozent und die Pflegestoffe in einer Konzentration von etwa 0,1 bis 5 Gewichtsprozent.

Je nach Zusammensetzung kann das erfindungsgemäße Färbemittel schwach sauer, neutral oder alkalisches reagieren. Insbesondere weist es einen pH-Wert von 6,5 bis 11,5 auf, wobei die basische Einstellung vorzugsweise mit Ammoniak oder organischen Aminen, zum Beispiel Monoethanolamin und Triethanolamin, oder aber Aminosäuren oder

anorganischen Basen wie Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid, erfolgt. Ebenfalls ist es möglich Kombinationen der vorgenannten Verbindungen, insbesondere eine Kombination von Ammoniak und Monoethanolamin, zu verwenden. Für eine pH-Einstellung im sauren Bereich kommen anorganische oder organische Säuren, zum Beispiel Phosphorsäure, Essigsäure Zitronensäure oder Weinsäure, in Betracht.

Für die Anwendung zur oxidativen Färbung von Haaren vermischt man das vorstehend beschriebene Färbemittel unmittelbar vor dem Gebrauch mit einem Oxidationsmittel und trägt eine für die Haarfärbebehandlung ausreichende Menge, je nach Haarfülle, im allgemeinen etwa 60 bis 200 Gramm, dieses Gemisches auf das Haar auf.

Als Oxidationsmittel zur Entwicklung der Haarfärbung kommen hauptsächlich Wasserstoffperoxid oder dessen Additionsverbindungen an Harnstoff, Melamin, Natriumborat oder Natriumcarbonat in Form einer 3- bis 12prozentigen, vorzugsweise 6prozentigen, wässrigen Lösung, aber auch Luftsauerstoff in Betracht. Wird eine 6prozentige Wasserstoffperoxid-Lösung als Oxidationsmittel verwendet, so beträgt das Gewichtsverhältnis zwischen Haarfärbemittel und Oxidationsmittel 5:1 bis 1:2, vorzugsweise jedoch 1:1. Größere Mengen an Oxidationsmittel werden vor allem bei höheren Farbstoffkonzentrationen im Haarfärbemittel, oder wenn gleichzeitig eine stärkere Bleichung des Haares beabsichtigt ist, verwendet. Man läßt das Gemisch bei 15 bis 50 Grad Celsius etwa 10 bis 45 Minuten lang, vorzugsweise 30 Minuten lang, auf das Haar einwirken, spült sodann das Haar mit Wasser aus und trocknet es. Gegebenenfalls wird im Anschluß an diese Spülung mit einem Shampoo gewaschen und falls erforderlich mit einer schwachen organischen Säure, wie zum

Beispiel Zitronensäure oder Weinsäure, nachgespült. Anschließend wird das Haar getrocknet.

Die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel mit einem Gehalt an 4-Amino-biphenyl-3-ol-Derivaten der Formel (I) ermöglichen Haarfärbungen mit ausgezeichneter Farbechtheit, insbesondere was die Lichtechtheit, Waschechtheit und Reibechtheit sowie Dauerwellechtheit anbetrifft. Hinsichtlich der färberischen Eigenschaften bieten die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel je nach Art und Zusammensetzung der Farbkomponenten eine breite Palette verschiedener Farbtönen, welche sich von blonden über braune, purpurne, violette bis hin zu blauen und schwarzen Farbtönen erstreckt. Hierbei zeichnen sich die Farbtöne durch ihre besondere Farbintensität und einen guten Farbausgleich zwischen geschädigtem und ungeschädigtem Haar aus. Die sehr guten färberischen Eigenschaften der Haarfärbemittel gemäß der vorliegenden Anmeldung zeigen sich weiterhin darin, dass diese Mittel eine Anfärbung von ergrauten, chemisch nicht vorgeschädigten Haaren problemlos und mit guter Deckkraft ermöglichen.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind 4-Amino-biphenyl-3-ol-Derivate der Formel (I), wobei das 4-Amino-biphenyl-3-ol, das 4-Amino-2'-chlor-biphenyl-3-ol, das 4-Amino-3'-chlor-biphenyl-3-ol, das 4-Amino-4'-chlor-biphenyl-3-ol, das 4-Amino-2'-fluor-biphenyl-3-ol, das 4-Amino-3'-fluor-biphenyl-3-ol und das 4-Amino-4'-fluor-biphenyl-3-ol sowie deren physiologisch verträgliche Salze besonders bevorzugt sind.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern, ohne ihn darauf zu beschränken.

15

Beispiele**Beispiele 1: Synthese von 4-Amino-1,1'-biphenyl-3-ol****A. Synthese von 4-Chlor-2-(ethoxymethoxy)-1-nitrobenzol**

Zu einer Lösung von 26 g (150 mmol) 3-Chlor-2-hydroxy-nitrobenzol in 280 ml Acetonitril gibt man bei 0 °C portionsweise 10 g (230 mmol) einer Natriumhydrid-Dispersion (55 % in Öl). Das Gemisch wird anschließend 50 Minuten lang bei 0 °C gerührt. Dann gibt man 18,4 g (185 mmol) Chlormethylethylether hinzu und rührt das Gemisch 1 Stunde lang bei 0 °C. Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf Eis gegossen, mit Essigsäureethylester extrahiert und die organische Phase mit einer gesättigten wässrigen Kochsalz-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und nach Filtration eingeengt.

Es werden 37 g 4-Chlor-2-(ethoxymethoxy)-1-nitrobenzol erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-D₆): δ = 7,95 (d, 1H), 7,16 (dd, 1H), 7,55 (d, 1H), 7,24 (dd, 1H), 5,47 (s; 2H), 3,707 (q, 2H), 1,14 (t, 3H)

B. Synthese von 4-Nitro-1,1'-biphenyl-3-ol

9,3 g (40 mmol) 4-Chlor-2-(ethoxymethoxy)-1-nitrobenzol aus Stufe A und 7,3 g (60 mmol) Phenylborsäure werden unter Stickstoff in 170 ml Toluol gelöst. Anschließend werden 0,1 g (0,5 mmol) Palladiumacetat, 0,35 g (1 mmol) 2-(Dicyclohexylphosphino)-biphenyl und 15 g tri-Kaliumphosphat zugegeben und die Reaktionsmischung auf 80 °C erwärmt. Nach Beendigung der Reaktion wird die Reaktionsmischung in 100 ml Essigsäureethylester gegossen, die organische Phase mit verdünnter Natronlauge extrahiert und sodann mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das

16

Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand an Kieselgel mit Hexan/Essigsäureethylester (9:1) gereinigt. Das so erhaltene Produkt wird in 50 ml Ethanol auf 50 °C erwärmt. Anschließend werden 80 ml einer 2,9molaren ethanolischen Salzsäurelösung zugetropft und sodann wird die Reaktionmischung auf 0 °C abgekühlt. Der Niederschlag wird abfiltriert, zweimal mit 20 ml Ethanol gewaschen und sodann getrocknet. Es werden 9,35 g 4-Nitro-1,1'-biphenyl-3-ol erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-D₆): δ = 11,08 (s, 1H), 8,0 (d, 1H), 7,7 (m, 2H), 7,5 (m, 3H), 7,39 (d, 1H), 7,30 (dd, 1H)

C. Synthese von 4-Amino-1,1'-biphenyl-3-ol

8,8 g (40 mmol) 4-Nitro-1,1'-biphenyl-3-ol aus Stufe B werden in 120 ml Ethanol gelöst und unter Zusatz von 0,8 g eines Palladium-Aktivkohle-Katalysators (10 %ig) bei 25 °C hydriert. Nach Aufnahme der erforderlichen Wasserstoffmenge wird vom Katalysator abfiltriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert.

Es werden 7,3 g 4-Amino-1,1'-biphenyl-3-ol erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-D₆): δ = 9,15 (s, 1H), 7,49 (m, 2H), 7,37 (m, 2H), 7,27 (t, 1H), 6,96 (d, 1H), 6,89 (dd, 1H), 6,7 (d, 1H)

Beispiele 2: Synthese von 4-Amino-2'-chlor[1,1'-biphenyl]-3-ol

A. Synthese von 4-Nitro-2'-chlor[1,1'-biphenyl]-3-ol

9,3 g (40 mmol) 4-Chlor-2-(ethoxymethoxy)-1-nitrobenzol aus Beispiel 1A und 9,4 g (60 mmol) 2-Chlor-phenylborsäure werden unter Stickstoff in

17

170 ml Toluol gelöst. Anschließend werden 0,1 g (0,5 mmol) Palladiumacetat, 0,35 g (1 mmol) 2-(Dicyclohexylphosphino)-biphenyl und 15 g tri-Kallumphosphat zugegeben und die Reaktionsmischung wird auf 80 °C erwärmt. Nach Beendigung der Reaktion wird die Reaktionsmischung in 100 ml Essigsäureethylester gegossen, die organische Phase mit verdünnter Natronlauge extrahiert und sodann mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand an Kieselgel mit Hexan/Essigsäureethylester (9:1) gereinigt.

Das so erhaltene Produkt wird in 50 ml Ethanol auf 50 °C erwärmt. Anschließend werden 80 ml einer 2,9molaren ethanolischen Salzsäurelösung zuge tropft. Die Reaktionsmischung wird auf 0 °C abgekühlt. Der Niederschlag wird abfiltriert, zweimal mit 20 ml Ethanol gewaschen und sodann getrocknet.

Es werden 9,35 g 4-Nitro-2'-chlor-[1,1'-biphenyl]-3-ol erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-D₆): δ = 11,18 (s, 1H), 8,0 (d, 1H), 7,62 (m, 1H), 7,48 (m, 3H), 7,18 (d, 1H), 7,03 (dd, 1H)

B. Synthese von 4-Amino-2'-chlor[1,1'-biphenyl]-3-ol

9,9 g (40 mmol) 4-Nitro-2'-chlor[1,1'-biphenyl]-3-ol aus Stufe A werden in 120 ml Ethanol gelöst und unter Zusatz von 0,8 g eines Palladium-Aktivkohle-Katalysators (10 %ig) bei 25 °Celsius hydriert. Nach Aufnahme der erforderlichen Wasserstoffmenge wird vom Katalysator abfiltriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert.

Es werden 8,1 g 4-Amino-2'-chlor[1,1'-biphenyl]-3-ol erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-D₆): δ = 10,6 (s, 1H), 7,50 (m, 3H), 7,38 (m, 1H), 7,24 (m, 2H), 7,12 (dd, 1H)

18

Beispiele 3 bis 22: Haarfärbemittel

Es werden Haarfärbelösungen der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

X g	4-Amino-biphenyl-3-ol-Derivat der Formel (I) (Substanz O1 bzw. O2 gemäß Tabelle 1)
U g	Entwicklersubstanz E8 bis E15 gemäß Tabelle 2
Y g	Kupplersubstanz K11 bis K35 gemäß Tabelle 4
Z g	direktziehender Farbstoff D1 bis D3 gemäß Tabelle 3
10,0 g	Kaliumoleat (8prozentige wässrige Lösung)
10,0 g	Ammoniak (22prozentige wässrige Lösung)
10,0 g	Ethanol
0,3 g	Ascorbinsäure
ad 100,0 g	Wasser

30 g der vorstehenden Färbelösung werden unmittelbar vor der Anwendung mit 30 g einer 6prozentigen wässrigen Wasserstoffperoxidlösung vermischt. Anschließend wird das Gemisch auf gebleichte Haare aufgetragen. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °C wird das Haar mit Wasser gespült, mit einem handelsüblichen Shampoo gewaschen und getrocknet. Die Färbeargebnisse sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

19

Beispiele 23 bis 34: Haarfärbemittel

Es werden cremeförmige Farbträgermassen der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

X g	4-Amino-biphenyl-3-ol-Derivat der Formel (I) (Substanz O1 bzw. O2 gemäß Tabelle 1)
U g	Entwicklersubstanz E8 bis E15 gemäß Tabelle 2
Y g	Kupplersubstanz K11 bis K35 gemäß Tabelle 4
Z g	direktziehender Farbstoff D1 bis D3 gemäß Tabelle 3
15,0 g	Cetylalkohol
0,3 g	Ascorbinsäure
3,5 g	Natrlumlaurylalkoholdiglycolethersulfat, 28%ige wässrige Lösung
3,0 g	Ammoniak 22%ige wässrige Lösung
0,3 g	Natriumsulfit, wasserfrei
ad 100,0 g	Wasser

30 g der vorstehenden Färbecreme werden unmittelbar vor der Anwendung mit 30 g einer 6prozentigen Wasserstoffperoxidlösung vermischt. Anschließend wird das Gemisch auf das Haar aufgetragen. Nach einer Einwirkzeit von 30 Minuten wird das Haar mit Wasser gespült, mit einem handelsüblichen Shampoo gewaschen und getrocknet. Die Färbeergebnisse sind in Tabelle 7 zusammengefasst.

20

Beispiele 35 bis 42: Haarfärbemittel

Es werden Haarfärbelösungen der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

X g	4-Amino-biphenyl-3-ol-Derivat der Formel (I) (Substanz O1 bzw. O2 gemäß Tabelle 1)
Z g	Farbkomponente W1 bzw. W2 gemäß Tabelle 5
U g	Entwicklersubstanz E8 bis E15 gemäß Tabelle 2
10,0 g	Kaliumoleat (8prozentige wässrige Lösung)
10,0 g	Ammoniak (22prozentige wässrige Lösung)
10,0 g	Ethanol
0,3 g	Ascorbinsäure
ad 100,0 g	Wasser

30 g der vorstehenden Färbelösung werden unmittelbar vor der Anwendung mit 30 g einer 6prozentigen Wasserstoffperoxidlösung vermischt. Anschließend wird das Gemisch auf gebleichte Haare aufgetragen. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °C wird das Haar mit Wasser gespült, mit einem handelsüblichen Shampoo gewaschen und getrocknet. Die Färbeergebnisse sind der nachfolgenden Tabellen 8 zu entnehmen.

Tabelle 1:

4-Amino-biphenyl-3-ol-Derivat der Formel (I)	
O1	4-Amino-1,1'-biphenyl-3-ol
O2	4-Amino-2-chlor[1,1'-biphenyl]-3-ol

Tabelle 2:

Entwicklersubstanzen	
E8	1,4-Diaminobenzol
E9	2,5-Diamino-phenylethanol-sulfat
E10	3-Methyl-4-amino-phenol
E11	4-Amino-2-aminomethyl-phenol-dihydrochlorid
E12	4-Amino-phenol
E13	N,N-Bis(2'-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin-sulfat
E14	4,5-Diamino-1-(2'-hydroxyethyl)-pyrazol-sulfat
E15	2,5-Diaminotoluol-sulfat

Tabelle 3:

Direktziehende Farbstoffe	
D1	2,6-Diamino-3-((pyridin-3-yl)azo)pyridin
D2	6-Chlor-2-ethylamino-4-nitro-phenol
D3	2-Amino-6-chlor-4-nitro-phenol

Tabelle 4:

Kupplersubstanzen	
K11	1,3-Diaminobenzol
K12	2-Amino-4-(2'-hydroxyethyl)amino-anisol-sulfat
K13	1,3-Diamino-4-(2'-hydroxyethoxy)benzol-sulfat
K14	2,4-Diamino-5-fluor-toluol-sulfat
K15	3-Amino-2-methylamino-6-methoxy-pyridin
K16	3,5-Diamino-2,6-dimethoxy-pyridin-dihydrochlorid
K17	2,4-Diamino-5-ethoxy-toluol-sulfat
K18	N-(3-Dimethylamino)phenylhamstoff
K19	1,3-Bis(2,4-Diaminophenoxy)propan-tetrahydrochlorid
K21	3-Amino-phenol
K22	5-Amino-2-methyl-phenol
K23	3-Amino-2-chlor-6-methyl-phenol
K24	5-Amino-4-fluor-2-methyl-phenol-sulfat
K25	1-Naphthol
K26	1-Acetoxy-2-methyl-naphthallin
K31	1,3-Dihydroxy-benzol
K32	2-Methyl-1,3-dihydroxy-benzol
K33	1-Chlor-2,4-dihydroxy-benzol
K34	4-(2'-Hydroxyethyl)amino-1,2-methylenedioxybenzol*HCl
K35	3,4-Methylenedioxy-phenol

Tabelle 5:

Farbkomponenten	
W1	4-(2,5-Diamino-benzylamino)-anilin*HCl
W2	2-(3-Amino-phenyl)aminomethyl-1,4-diamino-benzol*HCl

23

Tabelle 6: Haarfärbemittel

Beispiel Nr.	3	4	5	6	7
Farbstoffe	(Farbstoffmenge in Gramm)				
O1	0,30	0,03	0,05	0,03	0,02
E10				0,55	
E11		0,55			
E12			0,55		
E14					0,55
K31				0,18	0,20
K32		0,22			
K33			0,20		
K25		0,30		0,30	0,30
K26			0,35		
Färbeargebnis	leuchtend gelb	rotbraun	rotbraun	rotbraun	rotbraun

Tabelle 6 (Fortsetzung)

Beispiel Nr.	8	9	10	11
Farbstoffe	(Farbstoffmenge in Gramm)			
O1	0,010	0,005		
O2			0,010	0,005
E8	0,100	0,100	0,100	0,100
E9	0,250		0,250	
E15		0,250		0,250
K13	0,090	0,090	0,090	0,090
K31	0,200		0,200	
K32		0,200		0,200
K33				
K21	0,050		0,050	
K22		0,050		0,050
Färbeergebnis	blond	blond	blond	blond

25

Tabelle 6 (Fortsetzung)

Beispiel Nr.	12	13	14	15	16	17
Farb- stoffe	(Farbstoffmenge in Gramm)					
O1	0,010	0,006	0,020	0,005	0,050	0,010
E9					0,096	1,800
E10	0,096	0,240	0,300	0,900	0,010	0,700
K12					0,010	
K18						0,030
K21					0,020	0,060
K22	0,080	0,200	0,250	0,056		0,580
K25					0,030	
K31				0,200		0,800
K32		0,030	0,050	0,316		
K35	0,018					
D2				0,010		
D3	0,040	0,060	0,025			
Farb- ton	hellblond bis kupfer- gold	kupfer- gold	hellkupfer- farben	purpur- braun	silber- blond	dunkel- mahagoni

26

Tabelle 6 (Fortsetzung)

Beispiel Nr.	18	19	20	21	22
Farb- stoffe	(Farbstoffmenge in Gramm)				
O1	0,03		0,15	0,15	
O2		0,03			0,30
E14	0,05	0,05	0,10	0,10	
E8			0,50	0,50	
E10	0,60	0,60	0,05	0,05	
K12			1,10	1,10	
K17			1,10	1,10	
K22	0,50	0,50			
K23			0,60	0,60	
K32	0,03	0,03			
K36		0,03			
D1	0,25	0,25			
D2			0,50	0,50	
D3	0,15	0,15			
Farbton	orange	orange	rot- orange	rot- orange	gelb

27

Tabelle 7: Haarfärbemittel

Beispiel Nr.	23	24	25	26	27	28
Farbstoffe	(Farbstoffmenge in Gramm)					
O1	0,10	0,05	0,01			
O2				0,10	0,05	0,01
E15	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70
K12	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
K23	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
K31	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40
D2	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Färbeergebnis	braun	braun	braun	braun	braun	braun

Tabelle 7: (Fortsetzung)

Beispiel Nr.	29	30	31	32	33	34
Farbstoffe	(Farbstoffmenge in Gramm)					
O1	0,005	0,270	0,010			
O1				0,005	0,270	0,010
E8	0,250			0,250		
E9		1,710	0,020		1,710	0,020
E10	2,000	0,200	0,010	2,000	0,200	0,010
K13		0,100			0,100	
K16			0,015			0,015
K21		0,800			0,800	
K22	1,800		0,250	1,800		0,250
K23		0,200			0,200	
K26			0,030			0,030
K31	0,250	0,135	0,020	0,250	0,135	0,020
D2		0,010			0,010	
Farbton	orange- farben	schoko- braun	silber- blond	orange- farben	schoko- braun	silber- blond

29

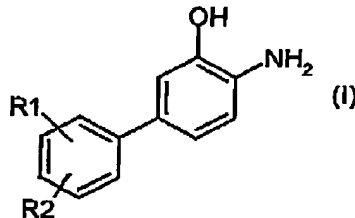
Tabelle 8:

Beispiel Nr.	35	36	37	38	39	40	41	42
Farb- stoffe	Farbstoffmenge in Gramm							
O1	0,01	0,18	0,04	0,18	0,18	0,18	0,06	0,18
E8		0,12		0,12				
E9			0,12		0,15			
E15						0,13		
W1	0,90			0,38		0,38	0,38	0,38
W2		0,37	0,05		0,58			
Farbe	tief- blau	mittel- braun	mittel- blond	schwarz- braun	braun	schwarz- braun	mittel- braun	braun

Alle in der vorliegenden Anmeldung enthaltenen Prozentangaben stellen
soweit nicht anders angegeben Gewichtsprozent dar.

Patentansprüche

1. Mittel zur oxidativen Färbung von Keratinfasern, insbesondere menschlichen Haaren, auf der Basis einer Entwicklersubstanz-Kupplersubstanz-Kombination, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens ein 4-Amino-biphenyl-3-ol-Derivat der allgemeinen Formel (I) oder dessen physiologisch verträgliches, wasserlösliches Salz enthält,



worin

R1 und R2 unabhängig voneinander Wasserstoff, ein Halogenatom, eine Cyanogruppe, eine Hydroxygruppe, eine C₁-C₄-Alkoxygruppe, eine C₂-C₄-Hydroxyalkoxygruppe, eine C₁-C₆-Alkylgruppe, eine Nitrogruppe, eine Trifluormethangruppe, eine -C(O)H-Gruppe, eine -C(O)CH₃-Gruppe, eine -C(O)CF₃-Gruppe, eine -Si(CH₃)₃-Gruppe oder eine C₁-C₆-Hydroxyalkylgruppe bedeuten, oder aber R1 und R2 gemeinsam eine -O-CH₂-O-Brücke bilden.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das 4-Amino-biphenyl-3-ol-Derivat der allgemeinen Formel (I) ausgewählt ist aus 4-Amino-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2'-chlor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2'-cyano-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2'-fluor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2'-methyl-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2'-trifluormethyl-biphenyl-3-ol, 4-Amino-3'-chlor-

biphenyl-3-ol, 4-Amino-3'-cyano-biphenyl-3-ol, 4-Amino-3'-fluor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-3'-methyl-biphenyl-3-ol, 4-Amino-3'-trifluomethyl-biphenyl-3-ol, 4-Amino-4'-chlor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-4'-cyano-biphenyl-3-ol, 4-Amino-4'-fluor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-4'-methyl-biphenyl-3-ol, 4-Amino-4'-trifluomethyl-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2',3'-dichlor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2'-chlor-3'-fluor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2'-chlor-3'-methyl-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2'-chlor-5'-chlor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2'-chlor-5'-fluor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2'-chlor-5'-methyl-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2',6'-dichlor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2'-chlor-6'-fluor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2'-chlor-6'-methyl-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2'-fluor-3'-chlor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2'-fluor-3'-fluor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2'-fluor-3'-methyl-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2'-fluor-5'-chlor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2',5'-difluor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2'-fluor-5'-methyl-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2'-fluor-6'-chlor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2',6'-difluor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2'-fluor-6'-methyl-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2'-methyl-3'-chlor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2'-methyl-3'-fluor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2',3'-methyl-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2'-methyl-5'-chlor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2'-methyl-5'-fluor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2',5'-dimethyl-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2'-methyl-6'-chlor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2'-methyl-6'-fluor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2',6'-dimethyl-biphenyl-3-ol, 4-Amino-3'-chlor-5'-chlor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-3'-chlor-5'-fluor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-3'-chlor-5'-methyl-biphenyl-3-ol, 4-Amino-3'-fluor-5'-chlor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-3',5'-difluor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-3'-fluor-5'-methyl-biphenyl-3-ol, 4-Amino-3'-methyl-5'-chlor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-3'-methyl-5'-fluor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-3',5'-dimethyl-biphenyl-3-ol, 4-Amino-3',4'-dichlor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-3'-chlor-4'-fluor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-3'-chlor-4'-methyl-biphenyl-3-ol, 4-Amino-4',6'-dichlor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-4'-chlor-6'-fluor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-4'-chlor-6'-methyl-biphenyl-3-ol, 4-Amino-3'-fluor-4'-chlor-biphenyl-3-ol,

4-Amino-3',4'-difluor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-3'-fluor-4'-methyl-biphenyl-3-ol, 4-Amino-4'-fluor-6'-chlor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-4',6'-difluor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-4'-fluor-6'-methyl-biphenyl-3-ol, 4-Amino-3'-methyl-4'-chlor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-3'-methyl-4'-fluor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-3',4'-dimethyl-biphenyl-3-ol, 4-Amino-4'-methyl-6'-chlor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-4'-methyl-6'-fluor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-4',6'-dimethyl-biphenyl-3-ol, 2-Amino-5-benzo[1,3]dioxol-5-yl-phenol sowie deren physiologisch verträgliche Salze.

3. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (I) gilt (i) R1 gleich Wasserstoff und/oder (ii) R2 gleich Wasserstoff, einer Methylgruppe, einer Trifluormethylgruppe, einem Fluoratom oder einem Chloratom.

4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das 4-Amino-biphenyl-3-ol-Derivat der allgemeinen Formel (I) ausgewählt ist aus 4-Amino-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2'-chlor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-3'-chlor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-4'-chlor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2'-fluor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-3'-fluor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-4'-fluor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-4'-methyl-biphenyl-3-ol sowie deren physiologisch verträglichen Salzen.

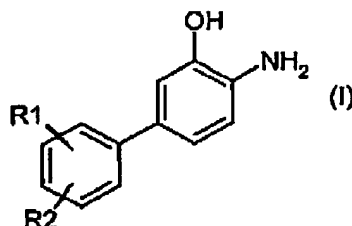
5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das 4-Amino-biphenyl-3-ol-Derivat der allgemeinen Formel (I) in einer Menge von 0,001 bis 5 Gewichtsprozent enthalten ist.

6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es einen pH-Wert von 6,5 bis 11,5 aufweist.

33

7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich mindestens einen Farbstoff aus der Gruppe bestehend aus Entwicklersubstanzen, Kupplersubstanzen, direktziehenden Farbstoffen und anderen Farbkomponenten enthält.

8. 4-Amino-biphenyl-3-ol-Derivat der allgemeinen Formel (I) oder dessen physiologisch verträgliches, wasserlösliches Salz,



worin

R1 und R2 unabhängig voneinander Wasserstoff, ein Halogenatom, eine Cyanogruppe, eine Hydroxygruppe, eine C₁-C₄-Alkoxygruppe, eine C₂-C₄-Hydroxyalkoxygruppe, eine C₁-C₆-Alkylgruppe, eine Nitrogruppe, eine Trifluormethangruppe, eine -C(O)H-Gruppe, eine -C(O)CH₃-Gruppe, eine -C(O)CF₃-Gruppe, eine -Si(CH₃)₃-Gruppe oder eine C₁-C₆-Hydroxyalkylgruppe bedeuten, oder aber R1 und R2 gemeinsam eine -O-CH₂-O-Brücke bilden.

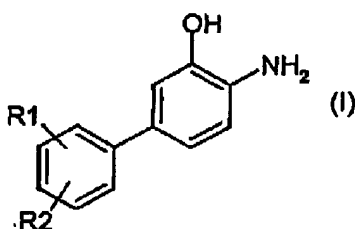
9. Verbindung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (I) gilt (i) R1 gleich Wasserstoff und/oder (ii) R2 gleich Wasserstoff, einer Methylgruppe, einer Trifluormethylgruppe, einem Fluoratom oder einem Chloratom.

34

10. Verbindung nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass das 4-Amino-biphenyl-3-ol-Derivat der allgemeinen Formel (I) ausgewählt ist aus 4-Amino-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2'-chlor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-3'-chlor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-4'-chlor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-2'-fluor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-3'-fluor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-4'-fluor-biphenyl-3-ol, 4-Amino-4'-methyl-biphenyl-3-ol sowie deren physiologisch verträglichen Salzen.

Zusammenfassung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Verbindungen der Formel (I) und diese 4-Amino-biphenyl-3-ol-Derivate der allgemeinen Formel (I) enthaltende Mittel zur Färbung von Keratinfasern, insbesondere Haaren,



wobei gilt:

R1 und R2 sind unabhängig voneinander gleich Wasserstoff, einem Halogenatom, einer Cyanogruppe, einer Hydroxygruppe, einer C₁-C₄-Alkoxygruppe, einer C₂-C₄-Hydroxyalkoxygruppe, einer C₁-C₆-Alkylgruppe, einer Nitrogruppe, einer Trifluormethangruppe, einer -C(O)H-Gruppe, einer -C(O)CH₃-Gruppe, einer -C(O)CF₃-Gruppe, einer -Si(CH₃)₃-Gruppe oder einer C₁-C₆-Hydroxyalkylgruppe, oder aber R1 und R2 bilden gemeinsam eine -O-CH₂-O-Brücke.

Gil-Vega
Estébanez Calderón, 3-5º B
28020 Madrid
Spanien

Barzano & Zanardo
26, Via Piemonte
00187 Rom
Italien

RWS Group Plc
Fachübersetzungen und Patentrecherchen
Nüßlerstrasse 24

D-13088 Berlin

AB Stockholms Patentbyrå
Zacco & Bruhn
Wenner-Gren Center
Sveavägen 170
Box 23 101
10435 Stockholm
Schweden

Schütz und Partner
Schottenring 16, Börsegebäude
1010 Wien
Österreich